

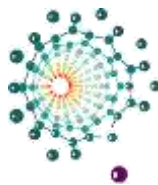
Универзитет у Београду
Факултет за физичку хемију

Јелена М. Георгијевић

**Бифункционални електрокатализатори за
електролизу воде добијени директном
карбонизацијом јонских течности са металом
(Pt, Ni, Fe, Cu)**

Докторска дисертација

Београд, 2025.



University of Belgrade
Faculty of physical chemistry

Jelena M. Georgijević

**Bifunctional electrocatalysts for water electrolysis
obtained by direct carbonization of ionic liquids with
metal (Pt, Ni, Fe, Cu)**

-Doctoral Dissertation-

Belgrade, 2025.

Ментори:

1. др Биљана Шљукић Паунковић, редовни професор

Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

2. др Гвозден Тасић, виши научни сарадник

Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“ – институт од националног значаја за Републику Србију

Чланови комисије:

1. др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор

Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

2. др Никола Цвјетићанин, редовни професор

Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

3. др Јадранка Миликић, виши научни сарадник

Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

4. др Никола Здолшек, виши научни сарадник

Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију

Датум одбране:

Највећи део докторске дисертације урађен је на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду. Већи део физичкохемијске карактеризације урађен је у Турској (Department of Chemical Engineering, Atatürk University, Erzurum, Turkey). Један део синтезе материјала урађен је од стране др Милана Вранеша, редовног професора Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом саду, Департман за хемију, биохемију и заштиту животне средине, док је други део синтезе материјала урађен од стране др Николе Здолишека, вишег научног сарадника Института за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију.

Највећу захвалност за успешну израду ове докторске дисертације дугујем својој менторки др Биљани Шљукић Паунковић, редовној професорки Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду. Она је од почетка била ту кроз све моје степене академских студија. Такође, захваљујем се на указаном поверењу, идејама и помоћи приликом тумачења резултата и сугестијама током писања ове докторске дисертације.

Захваљујем се и ментору др Гвоздену Тасићу, вишем научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију, на сугестијама и идејама приликом писања ове докторске дисертације.

Др Милици Васић, вишем научном сараднику Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду дугујем захвалност за помоћ приликом тумачења резултата који су били везани за електрохемијску импедансну спектроскопију. Неизмерну захвалност дугујем и др Јадранки Миликић, вишем научном сараднику Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду, која је од самог почетка била уз мене на академском путу, кроз израду дипломског рада, мастер рада, као и током израде ове докторске дисертације. Њена несебична помоћ и савети били су ти од великог значаја.

Велику захвалност на подршци и помоћи приликом израде ове докторске дисертације дугујем и својим дивним колегама из Лабораторије за физичку хемију, Института за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику

На крају, неизмерну захвалност на разумевању и подршци дугујем својој породици!

За Лену и Марка. ♥

Наслов дисертације:

Бифункционални електрокатализатори за електролизу воде добијени директном карбонизацијом јонских течности са металом (Pt, Ni, Fe, Cu)

Резиме:

Водоник је један од најперспективнијих извора чисте енергије, јер током његове употребе не долази до емисије гасова стаклене баште, а може се произвести из обновљивих извора енергије. Међутим, како би се водоник широко применио као енергетски носилац, неопходно је развити ефикасне, економски исплативе и дуготрајно стабилне методе његове производње. Електролиза воде представља једну од најперспективнијих метода за добијање зеленог водоника, јер омогућава директну конверзију електричне енергије у хемијску енергију водоника, без ослобађања штетних нус продуката. Ипак, широка примена овог процеса ограничена је високом ценом и ограниченом доступношћу конвенционалних електрокатализатора, који омогућавају ефикасну реакцију издвајања водоника и издвајања кисеоника.

Тренутно се као електрокатализатори за реакције издвајања водоника и издвајање кисеоника користе материјали на бази племенитих метала (Pt, IrO₂, RuO₂), као и материјали на бази прелазних метала (Ni, Fe, Co, Cu, Mo) и неметала (B, C, N, P, S). Иако племенити метали показују најбоље перформансе, њихова висока цена и ограничене резерве представљају значајно ограничење за широку индустријску примену. Из тог разлога, све већа пажња се посвећује развоју електрокатализатора на бази прелазних метала и њихових угљеничних композита. Једноставан метод за припрему угљеничних материјала је коришћење јонских течности.

У овој докторској дисертацији развијени су бифункционални електрокатализатори на бази прелазних метала и угљеника, добијени директном карбонизацијом јонских течности, у циљу идентификације оптималног бифункционалног катализатора за производњу зеленог водоника путем електролизе воде, тј. за реакције издвајања водоника и кисеоника. Ова метода синтезе омогућава контролу структуре и својстава катализатора, поједностављује поступак припреме и смањује трошкове производње. За синтезу су одабране три групе јонских течности које садрже различите катјоне и анјоне, како би се испитао њихов утицај на морфологију и активност катализатора. Експериментална испитивања показала су да присуство одређених анјона побољшава електрохемијске карактеристике катализатора, док избор метала значајно утиче на њихову каталитичку ефикасност и стабилност. Прву групу обухватаће јонске течности које садрже никл и платину (у циљу добијања Ni/C и Pt/C), другу групу чиниће јонске течности са никлом и различитим анјонима (у циљу добијања Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)), док ће се у трећој групи наћи јонске течности са гвожђем и бакром (у циљу добијања Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C). Ове јонске течности су одабране због своје способности да формирају стабилне комплексе са металним хлоридима, што омогућава једноставну синтезу и контролу својстава добијених материјала.

На основу добијених резултата, може се закључити да Ni/C(Hm) катализатор, синтетисан са [Hmim]⁺ анјоном, показује најбоље кинетичке перформансе у реакцији издвајања водоника. Међутим, и даље је неопходно унапређење перформанси овог материјала како би се омогућила његова практична примена у алкалним воденим електролизерима за катализу реакције издвајања водоника. Са друге стране, материјали са гвожђем и бакром (Fe,Cu/C) су показали обећавајућу активност за реакцију издвајања кисеоника, упоредиву или бољу у односу на материјале из литературе, што их чини потенцијалним кандидатима за примену као електрокатализатора у електролизи воде.

Закључно, директна карбонизација јонских течности са металима је успешно примењена за синтезу високо ефикасних и економичних електрокатализатора за производњу зеленог водоника. Ови материјали су показали одличну стабилност и перформансе, што их чини обећавајућим за ширу примену у одрживој енергетици.

Кључне речи: реакција издвајања водоника, реакција издвајања кисеоника, јонске течности које садрже метал, прелазни метали, угљеник

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија материјала и Физичка хемија - електрохемија

УДК број:

Title:

Bifunctional electrocatalysts for water electrolysis obtained by direct carbonization of ionic liquids with metal (Pt, Ni, Fe, Cu)

Abstract:

Hydrogen is one of the most promising sources of clean energy, as its use does not result in greenhouse gas emissions and it can be produced from renewable energy sources. However, for hydrogen to be widely adopted as an energy carrier, it is necessary to develop efficient, cost-effective, and long-term stable production methods. Water electrolysis is one of the most promising methods for obtaining green hydrogen, as it enables the direct conversion of electrical energy into the chemical energy of hydrogen without releasing harmful byproducts. Nevertheless, the widespread application of this process is limited by the high cost and limited availability of conventional electrocatalysts, which facilitate the efficient hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction.

Currently, electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction include noble metal-based materials (Pt, IrO₂, RuO₂), as well as transition metal-based materials (Ni, Fe, Co, Cu, Mo) and non-metal-based materials (B, C, N, P, S). Although noble metals exhibit the best performance, their high cost and limited reserves present significant limitations for widespread industrial application. For this reason, increasing attention is being given to the development of transition metal-based electrocatalysts and their carbon composites. A simple method for preparing carbon-based materials involves the use of ionic liquids (ILs).

In this doctoral dissertation, bifunctional electrocatalysts based on transition metals and carbon were developed through the direct carbonization of ionic liquids, with the aim of identifying the optimal bifunctional catalyst for green hydrogen production via water electrolysis, specifically for the hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction. This synthesis method allows for control over the structure and properties of the catalyst, simplifies the preparation process, and reduces production costs. Three groups of ionic liquids containing different cations and anions were selected for synthesis to examine their impact on the morphology and activity of the catalysts. Experimental investigations showed that the presence of certain anions enhances the electrochemical characteristics of the catalysts, while the choice of metal significantly influences their catalytic efficiency and stability. The first group includes ionic liquids containing nickel and platinum (aimed at obtaining Ni/C and Pt/C), the second group consists of ionic liquids with nickel and different anions (for the synthesis of Ni/C(Bm), Ni/C(Hm), and Ni/C(Ch)), while the third group comprises ionic liquids containing iron and copper (for the synthesis of Fe/C, Cu/C, and Fe,Cu/C). These ionic liquids were selected due to their ability to form stable complexes with metal chlorides, enabling simple synthesis and control over the properties of the resulting materials.

Based on the obtained results, it can be concluded that the Ni/C(Hm) catalyst, synthesized with the [Hmim]⁺ anion, exhibits the best kinetic performance in the hydrogen evolution reaction. However, further improvement of this material's performance is still necessary to enable its practical application in alkaline water electrolyzers for hydrogen evolution reaction catalysis. On the other hand, materials containing iron and copper (Fe,Cu/C) have demonstrated promising activity for the oxygen evolution reaction, comparable to or even better than materials reported in the literature, making them potential candidates for application as electrocatalysts in water electrolysis..

In conclusion, the direct carbonization of ionic liquids with metals was successfully applied for the synthesis of highly efficient and cost-effective electrocatalysts for green hydrogen production. These materials demonstrated excellent stability and performance, making them promising candidates for broader application in sustainable energy.

Key words: Hydrogen evolution reaction (HER), Oxygen evolution reaction (OER), Metal-containing ionic liquids, Transition metals, Carbon.

Scientific field: Physical Chemistry

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

UDC number:

Листа симбола и скраћеница

Јединице

J	–	Џул;
V	–	Волт;
°C	–	Степени Целзијуса;
F	–	Фарад;
A	–	Ампер;
Ω	–	Ом;
eV	–	Електрон волт;
W	–	Ват;
Å	–	Ангстрем;

Симболи

e^-	–	Електрон;
T	–	Температура;
J	–	Густина струје;
j_0	–	Густина струје измене;
j_{200}	–	Густина струје на наднапону од 200 mV;
j_{400}	–	Густина струје на наднапону од 400 mV;
C_{dl}	–	Капацитет двојног електричног слоја;
R_e	–	Отпор електролита;
R_{ct}	–	Отпор преноса наелектрисања;
R_u	–	Електронски отпор материјала и припадајући капацитет;
Q_{dl}	–	Идеалан кондензатор;
N	–	Број електрона;
C_s	–	Специфични капацитет;
CPE	–	Constant phase element (Елемент са константном фазом);
ω	–	Угаона фреквенција;
λ	–	Таласна дужина;
b	–	Тафелов нагиб;
η	–	Наднапон;
η_{10}	–	Наднапон при коме се достиже густина струје од 10 mA cm ⁻² ;
j_a	–	Анодна густина струје;
j_k	–	Катодна густина струје;
Δj	–	($j_a - j_k$)/2;
E_{onset}	–	Потенцијал почетка реакције;
W_R	–	Дифузиони отпор;

- W_T – Ефективна дебљина дифузионог слоја;
 D – Ефективни коефицијент дифузије;
 Z_w – Варбургова импеданса

Скраћенице

[Hmim]Cl	–	1-хексил-3-метилимидазолијум хлорид;
[C ₁₆ mim]Cl	–	1-хексадецил-3-метилимидазолијум хлорид;
[Bmim]Cl	–	1-бутил-3-метилимидазолијум хлорид;
[Ch]Cl	–	2-хидроксиетил-3-метиламонијум хлорид;
[Hmim] ₂ [PtCl ₄]	–	бис(1-хексил-3-метилимидазолијум) тетрахлороплатинат(II);
[C ₁₆ mim] ₂ [NiCl ₄]	–	бис(1-хексадецил-3-метилимидазолијум) тетрахлороникелат(II);
[Bmim] ₂ [NiCl ₄]	–	бис(1-бутил-3-метилимидазолијум) тетрахлороникелат(II) ;
[Hmim] ₂ [NiCl ₄]	–	бис(1-хексил-3-метилимидазолијум) тетрахлороникелат(II) ;
[Ch] ₂ [NiCl ₄]	–	бис(2-хидроксиетил-3-метиламонијум) тетрахлороникелат(II);
[Bmim] ₂ [CuCl ₄]	–	бис(1-бутил-3-метилимидазолијум) тетрахлорокупрат(II);
[Bmim] ₂ [FeCl ₄]	–	бис(1-бутил-3-метилимидазолијум) тетрахлороферат(III);
RHE	–	Reversible hydrogen electrode (Реверзибилна водонична електрода);
HER	–	Hydrogen Evolution Reaction (Реакција издвајања водоника);
OER	–	Oxygen Evolution Reaction (Реакција издвајања кисеоника);
TA	–	Тафелова анализа;
SEM	–	Scanning Electron Microscopy (Скенирајућа електронска микроскопија);
EDS	–	Energy Dispersive Spectroscopy (Енергетски дисперзивна спектроскопија);
TEM	–	Transmission Electron Microscopy (Трансмисиона електронска микроскопија);
HRTEM	–	High-Resolution Transmission Electron Microscopy (Трансмисиони електронски микроскоп високе резолуције);
XPS	–	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Фотоелектронска спектроскопија X-зрака);
XRD	–	X-Ray Diffraction (Рендгеноструктурна анализа);
FTIR	–	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом);
TGA/DTA	–	Thermogravimetric/differential thermal analysis (Термогравиметријска/диференцијална термална анализа);
BET	–	Brunauer–Emmett–Teller;
BJH	–	Barrett-Joyner-Halenda;
IUPAC	–	International union of pure and applied chemistry (Међународна унија чисте и примењене хемије);

Садржај

1. ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ.....	1
1.1. Особине и примена водоника.....	1
1.2. Методе за производњу водоника	5
1.2.1. Добијање водоника из фосилних горива	6
1.2.2. Добијање водоника из обновљивих извора енергије	7
1.3. Електролиза воде.....	9
1.3.1. Типови електролизера за електролизу воде	9
1.4. Реакција издвајања водоника	11
1.5. Реакција издвајања кисеоника	13
1.6. Јонске течности	13
1.7. Методе карактеризације бифункционалних електрокатализатора.....	16
1.7.1. Рендгеноструктурна анализа	16
1.7.2. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзионом спектроскопијом Х-зрака	16
1.7.3. Трансмисиона електронска микроскопија.....	17
1.7.4. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом.....	18
1.7.5. Термогравиметријска и диференцијална термална анализа.....	19
1.7.6. Раманска спектроскопија	19
1.7.7. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија Х-зрака.....	19
1.7.8. Брунауер-Емет-Телер (енг. Brunauer-Emmett-Teller) метода.....	20
1.7.9. Линеарна и циклична волтаметрија	20
1.7.10. Хроноамперометрија	21
1.7.11. Електрохемијска импедансна спектроскопија	21
1.7.12. Тафелова анализа	23
2. ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ	25
2.1. Јонске течности на бази метала за припрему електрокатализатора за реакцију издвајања водоника.....	26
2.2. Јонске течности на бази метала за припрему електрокатализатора за реакцију издвајања кисеоника	27
3. ЦИЉ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ	28
4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	30
4.1. Синтеза јонских течности и угљеничних материјала	30
4.1.1. Синтеза електрокатализатора Ni/C и Pt/C	30
4.1.2. Синтеза електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)	30
4.1.3. Синтеза електрокатализатора Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C	31

4.2.	Карактеризација материјала	32
4.2.1.	Карактеризација електрокатализатора Ni/C и Pt/C.....	32
4.2.2.	Карактеризација електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch).....	32
4.2.1.	Карактеризација електрокатализатора Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C.....	33
4.3.	Електрохемијска мерења	33
4.3.1.	Електрокатализатори Ni/C и Pt/C	33
4.3.2.	Електрокатализатори Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)	34
4.3.3.	Електрокатализатори Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C	34
5.	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	36
5.1.	Електрокатализатори Ni/C и Pt/C	36
5.1.1.	Карактеризација електрокатализатора Ni/C и Pt/C.....	36
5.1.2.	Електрохемијска карактеризација електрокатализатора Ni/C и Pt/C	38
5.1.3.	Реакција издвајања водоника електрокатализатора Ni/C и Pt/C	40
5.1.4.	Реакција издвајања кисеоника електрокатализатора Ni/C и Pt/C	42
5.1.5.	Испитивање стабилности електрокатализатора Ni/C и Pt/C.....	46
5.2.	Електрокатализатори Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)	46
5.2.1.	Карактеризација електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch).....	46
5.2.2.	Електрохемијска карактеризација и капацитет двојног електричног слоја електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)	54
5.2.3.	Реакција издвајања водоника електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)	57
5.2.4.	Реакција издвајања кисеоника електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)	59
5.2.5.	Испитивање стабилности електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch) ..	62
5.3.	Електрокатализатори Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C.....	63
5.3.1.	Карактеризација електрокатализатора Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C.....	63
5.3.2.	Електрохемијска карактеризација електрокатализатора Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C.....	71
5.3.3.	Реакција издвајања водоника електрокатализатора на бази гвожђа и бакра	75
5.3.4.	Реакција издвајања кисеоника електрокатализатора Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C.	79
5.3.5.	Испитивање стабилности електрокатализатора Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C.....	82
6.	ЗАКЉУЧАК	84
7.	ЛИТЕРАТУРА	86
8.	БИОГРАФИЈА АУТОРА	96
9.	ПРИЛОЗИ.....	99
	Изјава о ауторству	99
	Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада	100
	Изјава о коришћењу	101

1. ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ

1.1. Особине и примена водоника

Водоник (лат. *hydrogenium* – стваралац воде) се на Земљи углавном јавља у облику стабилног изотопа ^1_1H (протијум - један протон, без неутрона), који чини готово целокупну његову масу. Око 0,01% водоника чини стабилни изотоп ^2_1H (деутеријум - са једним неутроном). Трећи изотоп, ^3_1H (трицијум - са два неутрона), је радиоактиван и углавном настаје током нуклеарних експлозија [1]. Водоник је основна компонента Сунца и већине звезда, где служи као гориво за нуклеарну фузију. Такође чини значајан део међузвездане и међугалактичке материје. На планетама, попут Јупитера и Сатурна, водоник доминира у различитим облицима: као метални водоник у њиховим језгрима и као молекуларни водоник (H_2) у чврстом, течном или гасовитом стању у спољним слојевима. Метални водоник је фаза водоника у којој се понаша као електрични проводник. При високом притиску и температурама, може постојати као делимична течност, а не чврста материја. По распрострањености на Земљи, водоник заузима треће место, одмах након кисеоника и силицијума. На Земљи се водоник углавном налази у облику течне воде, леда или водене паре, али је присутан и као молекуларни водоник (H_2). Водоник је, заједно са угљеником, по броју атома, један од главних састојака органских једињења и све живе материје.

Практична важност водоника за човечанство је изузетна, будући да се користи и као хемикалија и као енергент. Користи се у прехранбеној индустрији, док се у нафтној индустрији примењује у процесима хидроалкилације и хидрокрекинга. У хемијској индустрији служи за синтезу амонијака, а у металургији као редукционо средство за прераду металних руда. Водоник се користи и као средство за хлађење у одређеним индустријским постројењима и у разним другим применама.

Водоник је најдоступнији обновљиви извор енергије, а његово сагоревање производи искључиво водену пару, што га чини једним од најчистијих енергетских извора [2]. Ако се добија из обновљивих извора, представља одрживо решење за еколошке изазове, јер се његовом употребом елиминише емисија гасова стаклене баште. У индустрији, водоник се најчешће производи парним реформисањем угљоводоника, али су доступне и друге технологије, попут електролизе. Може се добити из различитих извора, укључујући воду, биомасу, природни гас и угаљ. Његова висока густина енергије, способност складиштења и нетоксичност чине га погодним за постизање глобалних циљева смањења емисије угљен-диоксида. Производња водоника заснива се на два главна приступа: термохемијском и електрохемијском. Термохемијски процес користи фосилна горива као сировине, уз примену технологија за хватање и складиштење угљеника ради добијања чистог водоника. Насупрот томе, електрохемијски процес обухвата електролизу воде, током које се помоћу електричне струје молекули воде разлажу на водоник и кисеоник (слика 1.1.).

У односу на традиционалне енергенте, водоник представља значајан енергетски ресурс са бројним предностима. За разлику од фосилних горива, његова употреба не резултира емисијом загађујућих материја, и штавише, може се произвести из различитих обновљивих извора, чинећи га обилним ресурсом. Поред тога, водоник нуди могућности складиштења енергије, што га чини решењем за изазове повезане са обновљивим изворима енергије. Водоник налази примену у горивним ћелијама, обезбеђујући већу ефикасност у односу на традиционалне методе производње енергије [3].



Слика 1.1. Зелени водоник. Преузето и модификовано из [4].

Трошкови производње водоника морају бити снижени како би постао широко прихваћен извор енергије. Стога, садашњи и будући енергетски системи треба да буду економски исплативи, практични, поуздани и одрживи, уз минималан утицај на животну средину.

Три најчешће врсте водоника су сиви, плави и зелени водоник. Поред ове три боје, водоник се обележава још и са розе, тиркизном, браон, црном, жутом и белом бојом (слика 1.2.), где се свака боја приписује различитом процесу екстракције.

- *Сиви водоник* тренутно представља најзаступљенији и најекономичнији начин производње водоника. Иако сам водоник не доприноси емисији гасова стаклене баште током употребе, његов производни процес то чини. Овај тип водоника се добија путем парног реформинга, током којег се водоник издваја из метана. Ипак, технологије које се користе у овом процесу не укључују хватање угљеника, што доводи до директног испуштања емисија угљен-диоксида у атмосферу.
- *Плави водоник* се производи путем процеса парног реформинга, слично као сиви водоник, али са кључном разликом: емисије угљеника настале током процеса се хватају и складиште, чиме се смањује њихово испуштање у атмосферу. Иако ово значајно умањује утицај на животну средину, емисије угљеника нису у потпуности елиминисане.
- *Зелени водоник* представља потпуно чист извор енергије јер током читавог животног циклуса не генерише никакве емисије гасова стаклене баште. Његова производња се ослања на обновљиве изворе енергије, што га чини истинским примером одрживе енергије. Производи се путем електролизе воде, при чему се користи електрична

енергија добијена из обновљивих извора, попут ветра и сунца. Током овог процеса, вода се раздваја на водоник и кисеоник (H_2 и O_2), без ослобађања угљен-диоксида или других загађујућих материја. Зелени водоник је изузетно еколошки прихватљива алтернатива сивом и плавом водонику, али кључни изазов остаје смањење трошкова његове производње како би постао приступачна и широко примењива опција у транзицији ка обновљивим изворима енергије.

- *Црни и браон водоник* се производе коришћењем угља као сировине у процесу екстракције познатом као гасификација. За разлику од електролизе која се користи за производњу зеленог водоника, овај процес припада супротном крају еколошког спектра. Гасификација је дуго успостављен индустријски процес који претвара материјале богате угљеником у водоник и угљен-диоксид, али емисије настале током овог процеса се директно испуштају у атмосферу. Ово резултира значајним загађењем и чини црни и браон водоник најштетнијим облицима водоника за животну средину.
- *Рози водоник* се екстрахује електролизом коју покреће нуклеарна енергија. Може се назвати још и љубичастим или црвеним водоником.
- *Тиркизни водоник* представља нови концепт који је тренутно у фази истраживања његове изводљивости за употребу у великим размерама. Производи се применом процеса пиролизе метана, који користи топлоту за раздвајање хемијског састава метана, стварајући водоник и чврсти угљеник као нус производ. За разлику од других процеса, угљеник се не ослобађа у атмосферу већ се складишти у чврстом облику. Ако се докаже као ефикасан и ако се чврсти угљеник може дугорочно складиштити на еколошки прихватљив начин, тиркизни водоник би могао бити класификован као „водоник са ниским садржајем угљеника,“ попут плавог водоника.
- *Жути водоник* представља нови концепт који се производи електролизом уз коришћење искључиво соларне енергије као извора енергије. Процес је сличан оном који се примењује за производњу зеленог водоника, али носи назив инспирисан сунчевом енергијом.
- *Бели водоник* је природно присутан у подземним наслагама геолошког водоника. Екстракција се врши методом фракинга, која подразумева бушење земљишта и убризгавање мешавине воде, песка и хемикалија под високим притиском како би се ослободио гас заробљен у стенама. Тренутно нема планова за коришћење ове врсте водоника као енергетског извора.

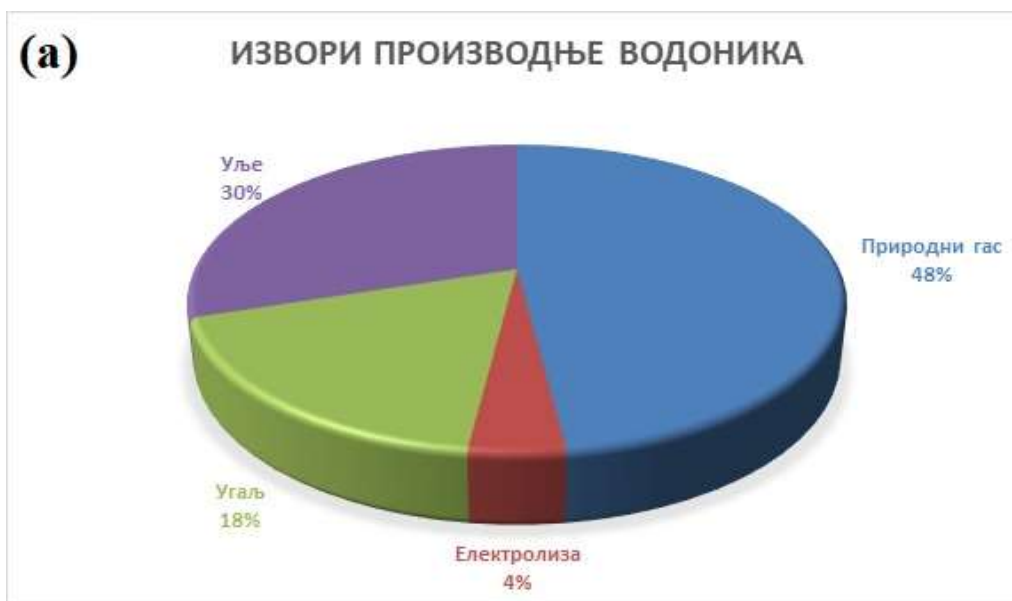


Слика 1.2. Водоник у бојама – категоризација водоника на основу начина производње.

1.2. Методе за производњу водоника

Методе за производњу водоника варирају у зависности од типа коришћених сировина и облика примарне енергије, које укључују воду, биомасу, водоник сулфид, биогорива и фосилна горива. Ове методе омогућавају избор најприкладнијег начина производње на основу доступних ресурса. Светска производња водоника тренутно достиже око 44,5 милиона тона годишње из разних извора, укључујући парни реформинг метана, гасификацију угља и електролизу воде. Иако прве две методе чине 96% укупне производње, последњи метод доприноси само са 4%. Највећи део овог водоника се користи у индустријске сврхе, попут реформисања нафте и производње амонијака за ђубрива [5]. Производња водоника коришћењем хемијске петље представља новији приступ који се може применити на природни гас, угљ или биомасу. Хемијска петља је технологија за производњу водоника која користи редокс циклусе металних оксида како би омогућила ефективно раздвајање водоника од других реактаната без директног контакта са кисеоником. Ова метода смањује потребу за спољним агенсима попут молекуларног кисеоника и омогућава ефикасније хватање CO₂, што је чини атрактивном за чисту и одрживу производњу водоника. Највећи део водоника се производи коришћењем фосилних горива, али због циља замене фосилних горива са чистијим изворима енергије, постоји потреба за фокусом на одрживије методе производње. Електролиза воде се издваја као напредна технологија која се већ користи у одређеним индустријским секторима и представља највише обећавајући метод за производњу водоника из обновљивих извора. Ова метода такође омогућава добијање водоника високе чистоће, за разлику од производње из фосилних горива која резултира нижим нивоима чистоће.

Иако је водоник један од најзаступљенијих елемената у универзуму, он се у природи не налази у чистом облику јер лако улази у реакције са другим елементима. Из тог разлога, производња водоника се ослања на процесе којима се одвајају други молекули. Водоник се може добити из различитих извора енергије, укључујући фосилне ресурсе попут природног гаса и угља, али и из обновљивих извора, као што су биомаса и вода [6]. У 2006. години, структура производње водоника је била следећа: 48% из природног гаса, 30% из нафте, 18% из угља, 4% из електролизе и други занемарљиви извори (**слика 1.3.а**). Детаљан преглед различитих метода производње водоника и његових крајњих корисника приказан је на **слици 1.3.б**.



Слика 1.3. Извори (а) и методе (б) за производњу водоника. Преузето и модификовано из [6,7].

1.2.1. Добијање водоника из фосилних горива

Најјефтинија сировина за производњу водоника су фосилна горива. фосилна горива имају ограничене резерве и загађују животну средину [6]. Екстракција водоника разбијањем веза између водоника и угљеника је најпопуларнији метод за производњу водоника. Водоник се може екстраховати из метана (природни гас), угља, бензина, нафте (тешке и лаке), метанола и биомасе. Производња водоника из природног гаса може се реализовати на три различита начина: парни реформинг, аутотермални реформинг и парцијална оксидација. У методи

парног реформинга, метан и водена пара се конвертују у водоник и угљен моноксид ендотермном реакцијом као што је приказано у **једначини (1)**:



У парцијалној оксидацији, која је егзотермна реакција, делимичним сагоревањем метана са гасом кисеоника настају угљен моноксид и водоник као у **једначини (2)**:



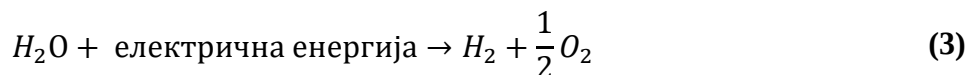
Аутотермално реформисање представља комбинацију ове две реакције.

Угаљ се може трансформисати у водоник кроз неколико ендотермних процеса гасификације, укључујући технике као што су стационарни слој, флуидизовани слој и транспортни ток. Избор одговарајуће технологије зависи од различитих фактора као што су величина реактора, жељена ефикасност искоришћења гаса и квалитет угља [6].

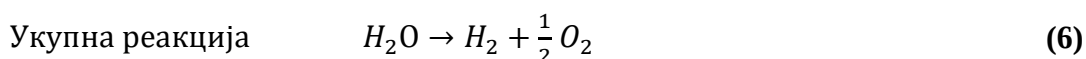
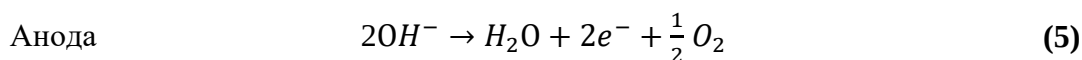
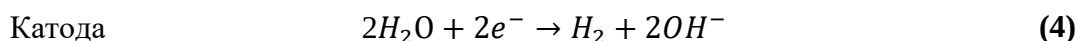
Производња водоника базирана на фосилним горивима има предност што има реалне производне цене и могућност масовне производње, док су мане у вези са високим степеном загађења и ограниченим ресурсима.

1.2.2. Добијање водоника из обновљивих извора енергије

Како се тежи да се за производњу водоника смањује употреба фосилних горива тада коришћење воде постаје све привлачнија у процесу производње водоника. Електролиза воде, описана **једначином (3)**, представља процес у којем се кисеоник и водоник раздвајају из воде помоћу једносмерне електричне струје у редокс реакцији. Иако је за електролизу потребна значајна количина електричне енергије, реакција је у потпуности еколошки прихватљива и обновљива [6].



У алкалној електролизи, вода на катоди троши електроне да би формирала водоник. Хидроксидни јони мигрирају помоћу раствора у правцу аноде на којој ослобађају електроне. Укупна реакција процеса, разложеног на појединачне електродне процесе, дата је у **једначинама (4-6)**:

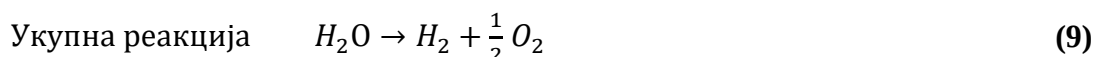
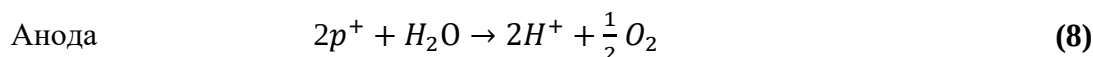
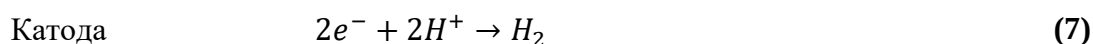


Термохемијско цепање воде претвара воду у водоник помоћу различитих хемијских реакција. У овој трансформацији се уместо електричне енергије користе извори високе топлоте, као што су соларни и нуклеарни (**слика 1.4.**). Стадлер је разрадио термохемијске методе цепања воде као што су сумпор - јод, хибрид сумпора и хибрид бакар хлорид.

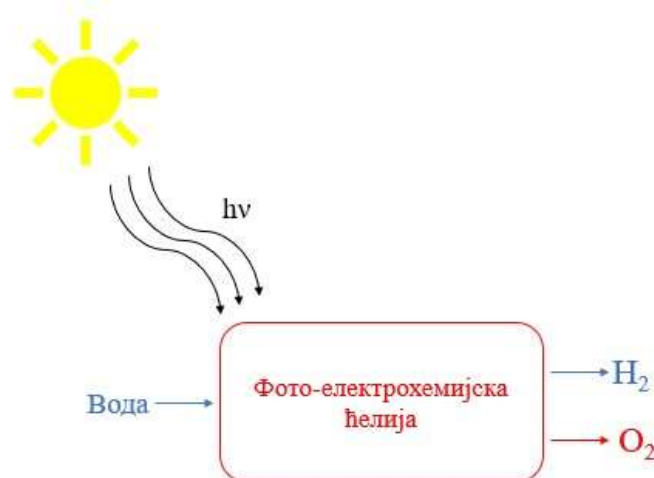


Слика 1.4. Дијаграм процеса термоллизе. Преузето и модификовано из [7].

Фотолиза се генерално одвија када енергија видљиве светлости бива апсорбована уз помоћ фотокатализатора, затим се користи за разлагање воде на H_2 и O_2 . У процесу фотоелектролизе, сунчева светлост се апсорбује преко полупроводних материјала, а процес цепања воде је сличан електролизи [7]. Специфично, када фотон са енергијом једнаком или већом од појасног размака полупроводника погоди површину полупроводничке аноде, генерише се и раздваја пар електрон-шупљина помоћу електричног поља између полупроводника и електролита. Шематски дијаграм процеса фото-електролизе је представљен на слици 1.5., док се сам процес производње H_2 може сумирати једначинама (7-9):



Иако је слободна енергија потребна за разлагање воде на H_2 и O_2 само 1,23 eV, одвајање електрона од рупе, без употребе било каквог спољашњег потенцијала, захтева велику енергију појасног размака и као резултат тога укупна ефикасност се драстично смањује.

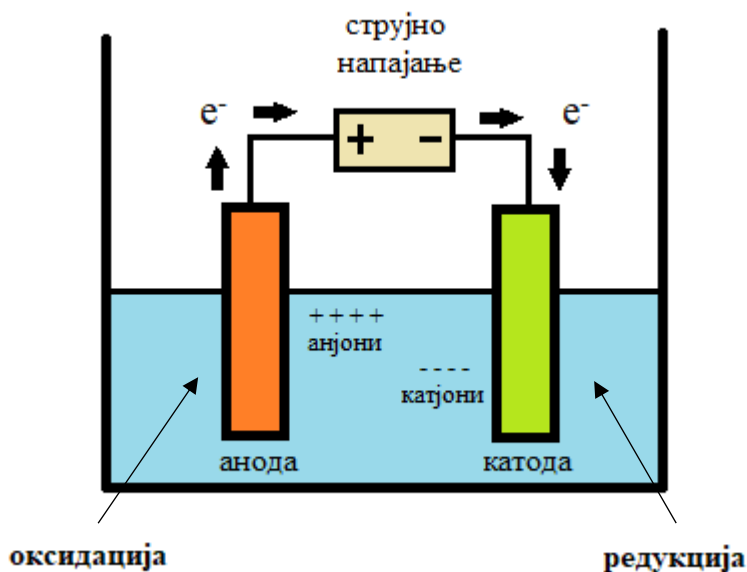


Слика 1.5. Дијаграм процеса фото-електролизе. Преузето и модификовано из [7].

1.3. Електролиза воде

Електролиза воде представља најосновнији метод производње водоника, заснован на принципу разлагања воде на саставне делове, водоник и кисеоник. Она представља кључну методу за производњу изузетно чистог водоника, који се може директно користити у системима са захтевима за високим нивоом чистоће, попут горивних ћелија, без потребе за додатним пречишћавањем. Највећа предност ове методе је смањење или потпуна елиминација загађења животне средине, посебно ако се за покретање процеса електролизе користи енергија из обновљивих извора попут соларне енергије, енергије ветра или хидроенергије.

Основни елемент за електролизу воде јесте електрохемијска ћелија која садржи две електроде повезане са извором електричне енергије [8]. Шематски приказ електрохемијске ћелије за електролизу дат је на **слици 1.6**. Производња водоника започиње када се примени напон већи од потребног за термодинамичку реверзибилну реакцију. На аноди (позитивној електроди) се производи кисеоник, док се на катоди (негативној електроди) формира водоник. Електроде су типично направљене од материјала који су инертни. Укупна реакција електролизе може се представити следећом **једначином (10)**.



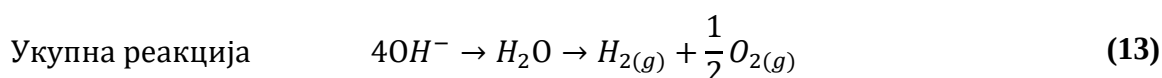
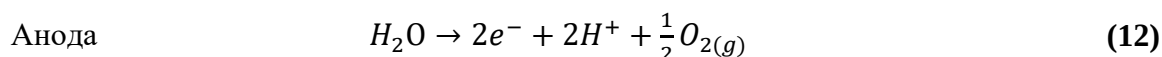
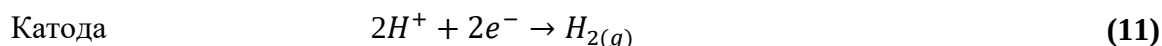
Слика 1.6. Електрохемијска ћелија

1.3.1. Типови електролизера за електролизу воде

Електролизери који се данас користе за производњу водоника могу се класификовати према врсти електролита, односно носача наелектрисања. Ова подела обухвата електролизере са протон-измењивачком мембраном, електролизере са чврстим оксидним електролитом (ћелија са чврстим оксидом) и алкалне електролизере. Поред ових основних типова, постоје и кисели електролизери, који као електролит користе сумпорну киселину или раствор натријум сулфата. Међутим, због њихове корозивне природе и релативно ниске проводљивости, ови уређаји нису нашли ширу примену.

Електролизери са протон-измењивачком мембраном представљају технологију која се одликује високом ефикасношћу и стабилношћу [9]. За разлику од алкалних електролизера, велика предност ових електролизера је та што им није потребан течни електролит, чиме се значајно смањује ризик од корозије, који је чест проблем код алкалних електролизера. Уместо тога, користи се чврста кисела мембрана као електролит. За генерисање водоника путем протон-измењивачке мембранске електролизе неопходна је дејонизована вода високе чистоће. Вода се иницијално усмерава ка аноди, где се разлаже на протоне и кисеоник. Протони пролазе кроз мембрану и спајају се на катоди са електронима из спољашњег кола, чиме се производи водоник. Реакције се изводе у одвојеним ћелијама које дели мембранско-електродни склоп.

Реакције процеса су приказане у једначинама (11-13).

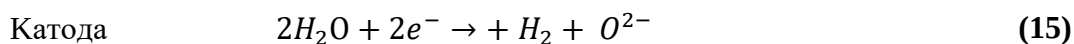
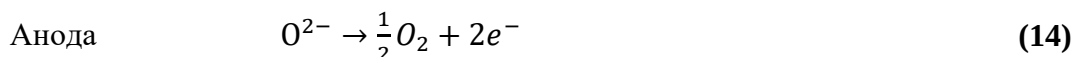


Основна предност протон-измењивачке мембранске електролизе јесте њена способност ефикасног рада са варијабилним изворима енергије захваљујући брзом времену одзива. Штавише, протон-измењивачка мембранска технологија омогућава производњу водоника високе чистоће и карактерише се компактнијим дизајном у поређењу са алкалним електролизерима. Ипак, електролизери са протон-измењивачком мембраном се тренутно налазе претежно у фази развоја, што резултира високим трошковима производње.

Један од недостатака електролизера са протон-измењивачком мембраном представља корозивни утицај мембране, посебно када је у комбинацији са високим напонима, што захтева коришћење специјализованих материјала. Због изазовних услова рада, само ограничен број материјала долази у обзир за употребу, међу којима се истиче иридијум.

Алтернатива за производњу водоника јесте електролиза помоћу чврстог оксида. Електролизер са чврстим оксидима функционише на вишим температурама у поређењу са електролизерима са протон-измењивачком мембраном и алкалним електролизама, због чега се у систем уводи водена пара уместо течне воде [9]. У оваквим електролизерима, водоник се производи на катоди, док анјони оксида мигрирају ка аноди, где се затим формира кисеоник.

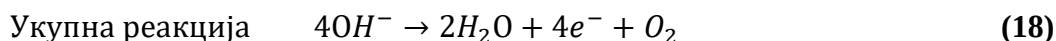
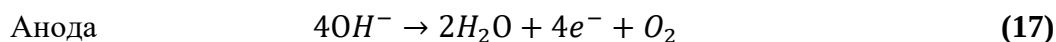
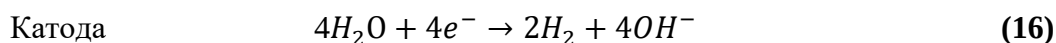
Реакције процеса су приказане у једначинама (14) и (15)



Електролизери са чврстим оксидним електролитом имају предност над другим типовима електролизера јер захтевају мање електричне енергије за рад. Ипак, електролиза чврстог оксида захтева знатно више температуре, у распону од 800 до 1000 °С. Један од приступа за смањење потребне количине топлоте јесте њено рециклирање из других процеса. На пример, могуће је искористити вишак топлоте из нуклеарних електрана. Основна разлика између електролизера са чврстим оксидним електролитом и оних алкалних или електролизера са протон-измењивачком мембраном лежи у томе што електролизери са чврстим оксидним електролитом примарно користе топлотну, а не електричну енергију. Са друге стране, електролизери са чврстим оксидним електролитом захтевају стабилан извор енергије, а процес загревања система захтева доста времена. Стога, директно повезивање електролизера са

чврстим оксидним електролитом са изворима обновљиве енергије није најповољније. Међутим, уколико би било загарантовано стално снабдевање енергијом, ова технологија би могла да пружи значајне предности. Још један недостатак јесте деградација материјала при високим температурама. Цена електролизе помоћу чврстог оксида тренутно је прилично висока, стога будућа истраживања треба да буду усмерена на побољшање енергетске ефикасности. Поред тога, постоји ограничено искуство у имплементацији електролизера са чврстим оксидним електролитом на ширем нивоу, што отежава идентификацију и решавање потенцијалних проблема.

Алкални електролизери су у употреби у индустријским процесима већ више од 100 година и даље заузимају доминантну позицију на тржишту. Овај тип електролизатора се претежно користи у великим индустријским постројењима. Електролит који се користи је калијум хидроксид са концентрацијом од 20-40 тежинских процената, који поседује високу проводљивост. Раствор циркулише кроз ћелије како би се омогућило раздвајање појединачних молекула. На катоди се производе водоник и хидроксид, који се потом транспортује до аноде где се ослобађа кисеоник [8]. Процеси на аноди и катоди одвијају се према описаним једначинама (16-18):



Производња водоника углавном се обавља на атмосферском притиску, иако неки системи функционишу под притисцима до 1,5 МПа. Алкалне електролитичке ћелије раде на температурама између 50 °C и 80 °C, са густином струје од 0,2 до 0,45 А cm⁻² и напонима ћелија од 1,8 до 2,4 V [10].

Коришћене електроде су од гвожђа, никла, легура никла и других отпорних материјала са ниским напонима током електродних реакција. Стварна потрошња енергије у алкалној електролизи износи између 4,5 и 5,4 kWh m⁻³ H₂. Иницијална цена алкалних електролизера је релативно ниска, док значајан део оперативних трошкова представља куповина електричне енергије.

Ефикасност алкалних електролизера је између 50 и 60%. Главни проблем овог процеса је корозија која настаје употребом алкалног раствора.

1.4. Реакција издвајања водоника

Тренутно, развој водоника као алтернативног и чистог извора енергије у алкалним условима посебно привлачи пажњу у контексту одрживог развоја различитих енергетских система. Ипак, оваква реакција издвајања водоника (*енг.* Hydrogen Evolution Reaction, HER) се суочава са изазовом споре кинетике, што је последица потребе за додатним кораком дисоцијације воде. Услед тога, катализатори који показују високу ефикасност у киселим срединама доживљавају значајан пад у каталитичким перформансама када се користе у алкалним срединама [11].

Познато је да електролиза воде прати различите механизме у зависности од електролита, с обзиром на то да обиље протона у киселим електролитима олакшава катализу реакције издвајања водоника, док је у алкалној средини реакција издвајања водоника тежа за остваривање при ниским напонима. За реализацију реакције издвајања водоника у

алкалном раствору неопходна је додатна енергија за генерисање протона путем разлагања молекула воде, што додатно утиче на брзину целокупне реакције. Бројне теоријске и практичне анализе су посвећене разјашњавању процеса реакције издвајања водоника (**једначина (19)**) у алкалним условима, идентификујући да HER у таквом окружењу пролази кроз три фазе:

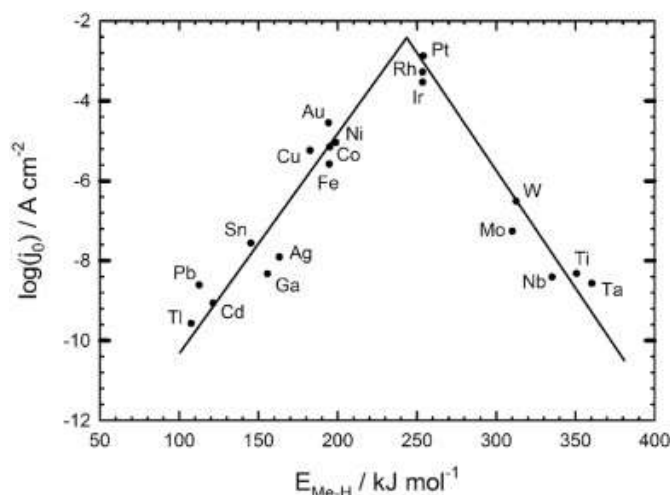


Волмеров корак (**једначина (20)**) описује раздвајање молекула воде и адсорпцију водоника на слободном месту на површини електроде/катализатора. Затим следи производња водоника преко електрохемијског процеса (Хејровски корак (**једначина (21)**)) и/или хемијског процеса (Тафелов корак (**једначина (22)**)) [12]. Више истраживача је показало да, при ниским наднапонима, механизам реакције издвајања водоника се састоји од Волмеровог корака праћеног паралелним Хејровски и Тафеловим кораком, док је при високим наднапонима Тафелов корак занемарљив и реакција се одвија преко Волмер-Хејровски механизма.

Ефикасни катализатори за HER у алкалним растворима су тренутно много мање заступљени него они намењени за рад у киселим растворима. Истраживања усмерена на развој катализатора за HER у алкалним условима, који би поседовали високу активност и дуготрајну стабилност, имају велики потенцијал за комерцијалну примену. На основу елемената који се користе, ефикасни катализатори за HER у алкалном раствору могу се класификовати у три категорије:

- племенити метали и њихове легуре, као што су: Pt, Pd, Ir, Ru, Ag, итд.,
- приступачни катализатори од прелазних метала и њихове хетерогене наноструктуре, укључујући Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Mo, W, и
- катализатори на бази неметала који укључују B, C, N, P, S и њихове легуре.

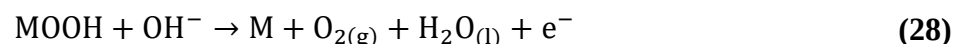
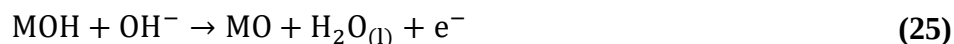
Активност електрокатализатора за реакцију издвајања водоника у великој мери зависи од јачине везе између метала и водоника (Me–H). Однос између густине струје у реакцији издвајања водоника и јачине Me–H везе може се графички представити у облику „вулканског“ дијаграма [12]. **Слика 1.7.** приказује овај однос на примеру чистих метала. Јасно показује да племенити метали имају најбоље перформансе за HER међу свим чистим металима. Њихова енергија везивања водоника је близу оптималне, што омогућава термодинамички најповољнији прелазак реактаната кроз интермедијарне фазе до крајњих производа. Насупрот томе, елементи са леве стране дијаграма формирају слабије Me–H везе, што доводи до недовољне адсорпције водоникових атома на каталитички активним местима електроде.



Слика 1.7. Вулканска крива зависности густине струје измене од јачине везе Ме-Н. Преузето из [12].

1.5. Реакција издвајања кисеоника

Реакција издвајања кисеоника (*енг.* Oxygen Evolution Reaction, OER) представља сложени мулти-електронски процес, сличан реакцији редукције кисеоника, који укључује трансфер четири електрона/протона како у киселом, тако и у алкалном раствору. OER је представљен општом **једначином (23)** у алкалној средини и обухвата неколико корака (**једначине (24)–(28)**). Механизам реакције издвајања кисеоника је сложен и захтева секвенцијални пренос четири електрона, почевши од интеракције OH^- јона на површини електрокатализатора. У почетку, OH^- се адсорбује и подлеже 1 e^- оксидацији да би формирао MON (**једначина (24)**), који се затим претвара у MO губитком једног протона и једног електрона (**једначина (25)**). Две MO врсте могу да се рекомбинују и генеришу O_2 , ослобађајући два активна места (**једначина (26)**). Алтернативно, MO може да реагује са OH^- јоном кроз 1 e^- оксидацију, формирајући MOOH (**једначина (27)**), који подлеже реакцији преноса електрона у вези са протоном да би произвео O_2 , ослобађајући једно активно место (**једначина (28)**) [4].



1.6. Јонске течности

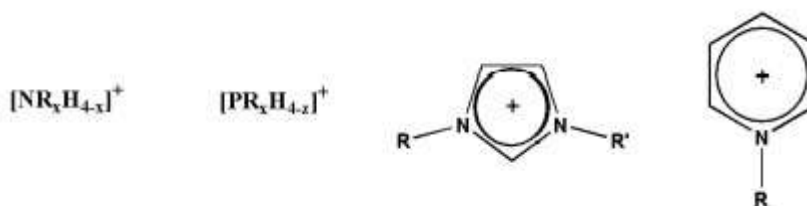
Јонске течности (ЈТ) су органске соли које карактеришу следећа три критеријума [13]:

1. Састоје се у потпуности од јона,

2. Имају тачке топљења испод 100 °C,
3. Показују екстремно ниске напоне паре испод њихових температура термичког разлагања.

Привукле су значајну пажњу као замена за испарљиве органске раствараче. Пошто су незапаљиве, неиспарљиве и рециклажне, класификоване су као зелени растварачи. Због својих изванредних својстава, као што су: изванредан солватациони потенцијал, термичка стабилност и својства која се могу подесити одговарајућим избором катјона и ањона, па се сматрају повољним медијумима за хемијске синтезе [14].

Најзаступљенији катјони јонских течности су: алкиламонијум, диалкилимидазолијум, фосфонијум и ЈТ на бази N-алкилпиридинијума (слика 1.8.).



Слика 1.8. Катјони јонских течности: Алкиламонијум, фосфонијум, диалкилимидазолијум и N-алкилпиридинијум катјони. Преузето из [14].

Пре више од 20 година, растопи соли и јонске течности су први употребили електрохемичари у електроенергетским системима. Неке јонске течности су биле најбољи примери за електрохемијске уређаје, као што су: горивне ћелије и фотонапонске ћелије [15]. То је последица веома високе електрохемијске стабилности, високе проводљивости и широког температурног опсега. Потреба за батеријама велике снаге за различите примене (преносна електроника, електрични термоелемент, мобилни телефон, итд.) довела је до потраге за неводеним електролитима. Јонске течности показују да могу бити добар електролит за пуњиве литијумске батерије. Такође, јонске течности имају већу термичку стабилност, већу проводљивост и већу растворљивост од конвенционалних електролита.

Густина и вискозност јонских течности су веће у поређењу са водом на собној температури и зависе од врсте ањона, дужине алкил група на катјону и величине прстена катјона. Густина варира у распону од 1 до 2,3 g cm⁻³, док вискозност варира од 0,01 до 0,5 Pa·s. Повећањем величине јона, густина расте, док са повећањем дужине алкил ланаца катјона, густина опада. Вискозност директно расте са дужином алкил низа, а смањује се са повећањем величине ањона [16].

Јонске течности су релативно нови агенси у синтези различитих угљеничних материјала, које се могу добити применом две методе: јонотермалном карбонизацијом биомасе и директном карбонизацијом јонских течности. Директна карбонизација јонских течности елиминише бројне недостатке који су карактеристични за традиционалне методе синтезе угљеничних материјала, и то у погледу знатно упрошћеног поступка синтезе и подешавања својстава угљеничних материјала, као што су морфологија и специфична површина. Наиме, предложени једностепени поступак синтезе је прилично једноставан, јер јонске течности истовремено делују као једини прекурсор угљеника и наночестица метала, али и као медијум (чиме се елиминише потреба за коришћењем других растварача). ЈТ су богате угљеником па истовремено бројне комбинације ањон-катјон парова пружају могућност стварања великог броја различитих ЈТ, односно, угљеничних материјала са допираним хетероатомима или

наночестицама метала. [17,18]. ЈТ делују као агенси који усмеравају структуру, али су и шаблони за стварање порозности без потребе за додатним реагенсима (за разлику од потребе за коришћењем силикатних реагенаса у хидротермалној карбонизацији). Они производе угљеничне материјале са жељеним својствима, укључујући високу порозност и високу специфичну површину [19]. Такви синтетисани угљенични материјали са металним наночестицама могу се користити као ефикасни и економски исплативи електрокатализатори за производњу зеленог водоника електролизом воде [17,19,20], али имају и друге примене у вези са зеленом енергијом [21].

.

1.7. Методе карактеризације бифункционалних електрокатализатора

За добијање прецизних информација о својствима материјала, кључно је спровести њихову физичко-хемијску карактеризацију. У овој докторској дисертацији, за анализу карактеристика припремљених материјала употребљене су различите методе:

- рендгеноструктурна анализа (*енг.* X-Ray Diffraction, XRD),
- скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом X-зрака (*енг.* Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy, SEM EDS),
- трансмисиона електронска микроскопија (*енг.* Transmission Electron Microscopy, TEM),
- инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (*енг.* Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR),
- термогравиметријска/диференцијална термална анализа (*енг.* Thermogravimetric/differential thermal analysis, TGA/DTA),
- раманска спектроскопија,
- фотоелектронска спектроскопија X-зрака (*енг.* X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) и
- BET анализа (*енг.* Brunauer–Emmett–Teller, BET).

Поред ових метода, коришћене су и електрохемијске методе: линеарна и циклична волтаметрија, хроноамперометрија, и електрохемијска импедансна спектроскопија (*енг.* Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS).

1.7.1. Рендгеноструктурна анализа

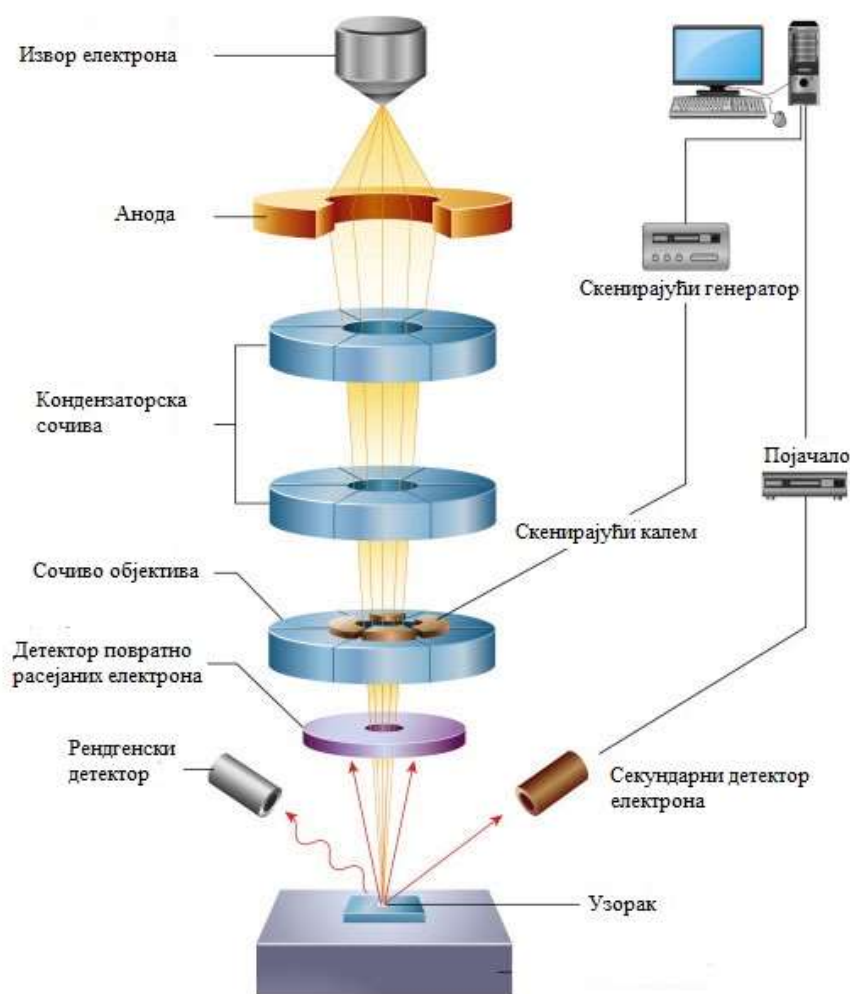
Рендгеноструктурна анализа представља неструктивну методу која се користи за идентификацију кристалних фаза у материјалу и пружа информације о структурним карактеристикама (као што су: величина и облик кристалних зрна, фазни састав, као и присуство дефеката у структури) тих фаза. Ова анализа се ослања на принцип проласка X-зрака кроз кристалну мрежу и њихове дифракције на структурним елементима кристала (као што су атоми, јони и молекули) [22].

1.7.2. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзионом спектроскопијом X-зрака

Скенирајући електронски микроскоп (**слика 1.9.**) представља мултифункционални инструмент нове генерације који се примарно користи за анализу површинских карактеристика материјала. При анализи, узорак је изложен дифракцији високоенергетских електрона, што омогућава стварање увећаних слика. Тиме се добијају детаљи о топографији, морфологији, хемијском саставу, кристалографским карактеристикама, као и о орјентацији зрна материјала и тако чинећи SEM изузетно корисним алатом за карактеризацију материјала. Морфологија дефинише облик и величину материјала, док топографија описује површинске карактеристике као што су текстура, глаткоћа или храпавост. Састав даје информације о

елементима и спојевима који чине материјал, а кристалографија се бави распоредом атома унутар материјала [23].

Припрема узорка за анализу помоћу скенирајућег електронског микроскопа није комплексна. Кључни захтев је да узорак буде стабилан и неиспарљив како би се могао успоставити и одржати високи вакуум унутар микроскопа, те да поседује електропроводљивост. Ако узорак по себи није проводан, потребно је да се прекрије танким слојем електропроводног материјала, као што су: угљеник или метали попут злата, сребра или платине [24].



Слика 1.9. Шематски приказ скенирајућег електронског микроскопа. Преузето и модификовано са [25].

1.7.3. Трансмисиона електронска микроскопија

Трансмисиона електронска микроскопија представља методу микроскопије где се сноп електрона пропушта кроз узорак ради формирања слике. Узорци су типично ултратанки пресеци дебљине мање од 100 nm или су у форми суспензије на носачу у облику мреже. Слика настаје услед интеракције електрона с узорком док пролазе кроз њега, а потом се слика

повећава и пројектује на детектор за снимање [24,26]. На слици 1.10. је приказан шематски приказ трансмисионог микроскопа.



Слика 1.10. Шематски приказ трансмисионог електронског микроскопа. Преузето и модификовано из [27].

1.7.4. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом

Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом је аналитичка техника која омогућава идентификацију хемијских једињења и функционалних група у супстанцама на основу њихове апсорпције инфрацрвеног зрачења [28]. FTIR спектроскопија је нарочито корисна за анализу органских и неорганских материјала, укључујући полимере, лекове, биоматеријале, минерале и разне индустријске производе. FTIR мери апсорпцију инфрацрвеног зрачења у широком спектру таласних дужина. За разлику од класичних инфрацрвених спектрометара, FTIR користи Фуријеову трансформацију за претварање оригиналних („сирових“) података у разумљив спектар апсорпције. Инфрацрвено зрачење обухвата таласне дужине од 0,78 до 1000 μm . У FTIR спектроскопији, најчешће се користи средњи инфрацрвени део спектра (2,5 - 25 μm , односно 4000 - 400 cm^{-1}).

Предности FTIR спектроскопије су:

- *Висока резолуција*, што омогућава анализу сложених једињења,
- *Брза анализа*,
- *Висока осетљивост*, која омогућава детекцију врло мале количине узорка.

Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом има широку примену у науци о материјалима, хемији, биомедицинским истраживањима, фармацеутској индустрији и заштити животне средине. Захваљујући способности да идентификује функционалне групе и хемијске интеракције, FTIR остаје једна од најважнијих аналитичких техника у савременим научним истраживањима.

1.7.5. Термогравиметријска и диференцијална термална анализа

Термогравиметријска и диференцијална термална анализа су термичке аналитичке технике које се користе за испитивање промена у физичким и хемијским својствима материјала у зависности од температуре. TGA је техника која мери губитак или добитак масе узорка као функцију температуре или времена у контролисаним атмосферским условима (ваздух, азот, аргон итд.). Ова метода омогућава анализу: термалне стабилности, садржаја воде и испарљивих компонената и садржаја органских и неорганских компонената. DTA је техника која мери разлику у температури између узорка и референтног материјала као функцију температуре. Овај метод омогућава детекцију: фазних трансформација, хемијских реакција и егзотермних и ендотермних процеса. Често се обе технике користе заједно, јер се на тај начин добијају детаљније информације о узорку. Док TGA мери промене у маси, DTA открива топлотне ефекте који нису нужно праћени губитком масе (нпр. фазне промене).

1.7.6. Раманска спектроскопија

Раманска спектроскопија је спектроскопска техника која се користи за проучавање вибрационих, ротационих и других нискофреквентних модова у молекулима. Ова метода се заснива на раманском расејању монохроматске светлости, и тада фотон интерагује са молекулом, преносећи део своје енергије на молекул и изазивајући прелазак између вибрационих или ротационих стања. Као резултат, распршени фотони имају нижу (Стоксове линије) или вишу (анти-Стоксове линије) енергију од фотона. Једна од кључних предности раманске спектроскопије јесте њена способност да пружи детаљне информације о молекулској структури, хемијском саставу, кристалној структури, фазним променама и другим физичким својствима материјала. [24,29].

1.7.7. Рендгенска фотоелектронска спектроскопија X-зрака

Рендгенска фотоелектронска спектроскопија представља квантитативну спектроскопску методу за утврђивање атомског састава, емпиријских формула, као и хемијских и електронских стања елемената присутних у материјалу. Техника се базира на излагању материјала снопу рендгенских зрака и мерењу кинетичке енергије и броја електрона емитованих из површинског слоја материјала, дебљине између 1 и 10 nm [30]. За XPS анализу неопходан је веома висок вакуум. Ово је метода која се примењује за хемијску анализу површине и корисна је за испитивање хемијског састава површине материјала како у његовом оригиналном стању, тако и након специфичних третмана попут: лома, сечења или стругања на отвореном или у условима високог вакуума, као и евентуалног отклањања површинске контаминације путем јонизације. Ова метода се такође употребљава за проучавање хемијских промена које настају као последица загревања материјала, промена изазваних излагањем реактивним гасовима, растворима, јонизујућим зрацима или ултраљубичастој светлости.

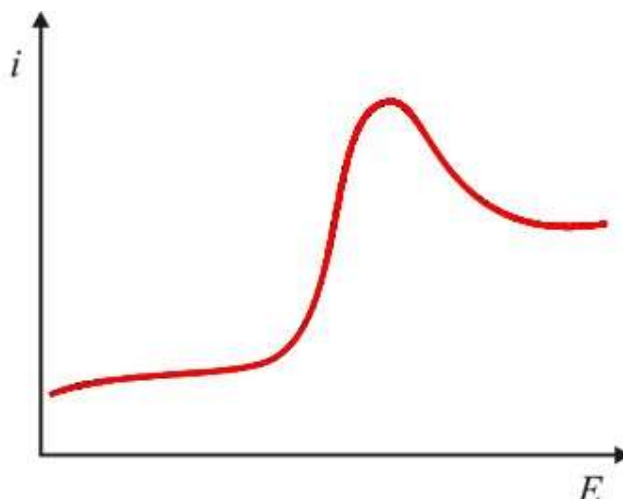
Комплетан XPS спектар елемента приказује распоред електронских орбитала дуж осе енергије, заједно са њиховим карактеристичним ширинама. Највећа забележена енергија у спектру одговара енергији Фермијевог нивоа, која се приликом калибрације x-осе спектрометра поставља као нулта тачка осе енергија. Будући да сваки елемент има специфичан распоред својих орбитала, XPS спектар омогућава идентификацију елемената, односно служи за квалитативну анализу [24].

1.7.8. Брунауер-Емет-Телер (енг. Brunauer-Emmett-Teller) метода

Brunauer-Emmett-Teller метода објашњава физичку адсорпцију молекула гаса на чврстим површинама и представља основу за технике анализе које се користе за мерење специфичне површине материјала. Ова теорија се примењује на системе вишеслојне адсорпције и при томе користи неактивне гасове као адсорбате који не реагују хемијски са материјалима. Азот је најчешће коришћени адсорбат у ВЕТ методама, а стандардна анализа се обично изводи на температури кључања H_2 , односно на 77 К. Поред азота се могу користити и други гасови, као што су аргон, угљен-диоксид и вода, што омогућава мерење на различитим температурама и скалама. Специфичне површине одређене ВЕТ теоријом могу варирати у зависности од врсте коришћеног адсорбата и попречног пресека молекула од којег се састоји адсорбат. [31,32].

1.7.9. Линеарна и циклична волтаметрија

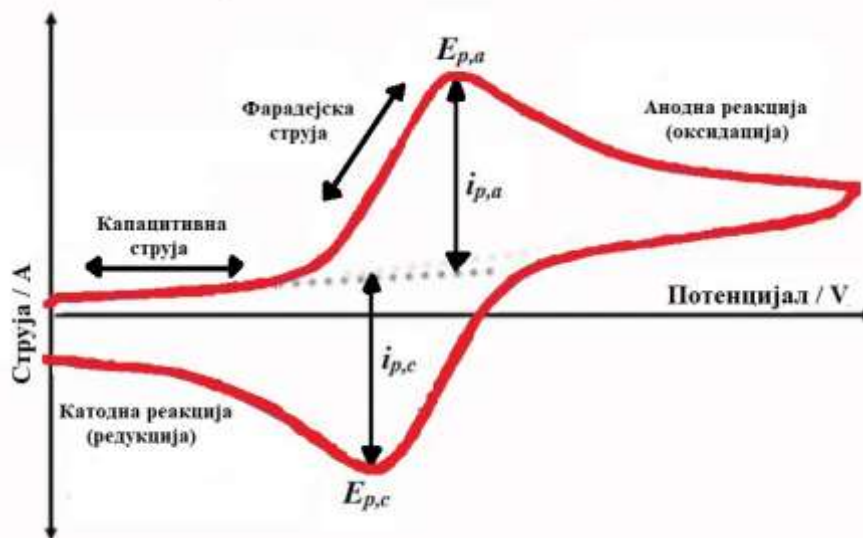
Линеарна волтаметрија је електрохемијска метода у којој се потенцијал линеарно мења од почетне вредности, где се посматрана реакција не одвија, до крајње вредности, која се налази у домену граничне дифузионе струје за ту реакцију. Резултат ове методе је добијање I-E криве (струја у функцији потенцијала **слика 1.11.**). Горњи део криве, где је интензитет струје $I = 0$, показује потенцијале на којима се посматрана реакција не одвија, док доњи део криве, где струја достиже своју граничну дифузну вредност $I = I_d$, указује на вредности потенцијала при којима реакција има највећи интензитет. Област између ових двеју делова криве, где струја линеарно варира с променом потенцијала, назива се кинетичка област [24,33].



Слика 1.11. Линеарни волтамограм.

Циклична волтаметрија представља електрохемијску методу у којој се након, линеарне промене потенцијала константном брзином, потенцијал линеарно враћа у супротном смеру до

почетне вредности (слика 1.12.). Као резултат добија се цикловолтамограм, који приказује зависност струје од потенцијала унутар задатих граничних вредности.



Слика 1.12. Циклични волтамограм.

Линеарна и циклична волтаметрија спадају у *потенциодинамичке* методе, јер долази до сталне промене потенцијала [33].

1.7.10. Хроноамперометрија

Хроноамперометрија је електрохемијска метода у којој се потенцијал одржава константним, док се бележи промена струје са временом. Избор константног потенцијала заснива се на резултатима претходно измерених цикличних или линеарних волтамограма, а њихова вредност се подешава тако да одговара подручју у којем се одвија заинтересована електрохемијска реакција. На основу промене струје током времена може се оценити да ли је материјал стабилан или нестабилан за катализу одређене електрохемијске реакције.

1.7.11. Електрохемијска импедансна спектроскопија

Електрохемијска импедансна спектроскопија је техника која се користи за проучавање електрохемијских система применом малог наизменичног напона као и анализи одговора система у облику импедансе. Импеданса је комплексна величина која описује отпорност система на пренос наелектрисања и енергије, а зависи од фреквенције приложеног напона. ЕИС је посебно корисна за проучавање кинетике електрохемијских реакција [34,35].

Код импедансне спектроскопије, на радну электроду се примењује потенцијал синусоидног типа, мале амплитуде, који осцилује око одређене вредности потенцијала на различитим фреквенцијама. Као одговор, радна електрода генерише синусоидну струју фазно померену у односу на задати потенцијал. Амплитуда струје и фазни угао (разлика у фази између струје и потенцијала) мере се помоћу потенциостата са фазно осетљивим детектором. Ови подаци се користе за израчунавање реалне и имагинарне компоненте импедансе за сваку фреквенцију.

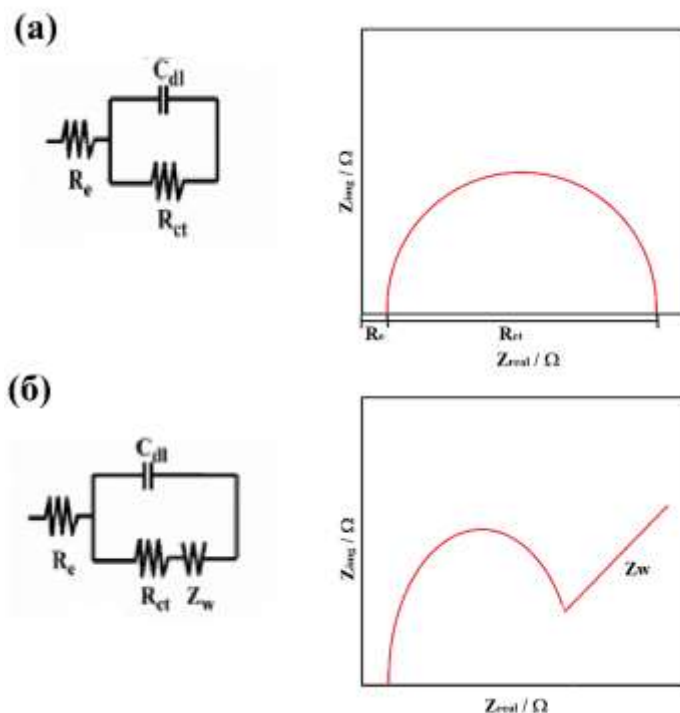
Визуелизација података обавља се кроз:

- Бодев (Bode) дијаграм: График зависности фазног угла и логаритма модула импедансе од логаритма фреквенције.
- Најквист (Nyquist) дијаграм: График имагинарне компоненте импедансе у функцији реалне компоненте.

Анализом ових дијаграма одређује се еквивалентно електрично коло које најбоље описује систем. Кључни параметри су: отпор електролита, R_e (очитава се као високофреквентни пресек Најквистовог дијаграма са реалном осом), отпор преноса наелектрисања, R_{ct} (одговара пречнику полукружнице на Најквистовом дијаграму), капацитет двојног електричног слоја, C_{dl} . Капацитет двојног електричног слоја се израчунава из фреквенције максималне импедансе на полукружници и вредности R_{ct} , користећи формулу (29):

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega R_{ct}} \quad (29)$$

Ова метода омогућава квантитативну анализу процеса на граници електрода-електролит, што је кључно за проучавање корозије, катализе или перформанси батерија.



Слика 1.13. Најквистови дијаграми са еквивалентним колима.

На слици 1.13. приказани су типични Најквистови дијаграми за два уобичајена стања у електрохемијским мерењима са троелектродном ћелијом, заједно са одговарајућим еквивалентним колима. Дијаграм на слици 1.13.a приказује ситуацију у којој укупна импеданса система зависи од отпора електролита, отпора преноса наелектрисања и капацитета двојног електричног слоја, што одговара случају када је електрохемијска реакција контролисана искључиво преносом наелектрисања. Дијаграм на слици 1.13.b приказује случај у којем, поред преноса наелектрисања, долази и до преноса масе, што уводи додатни елемент—Варбургову (Warburg) импедансу (Z_w). У овом случају, укупна импеданса система

укључује R_e , R_{ct} , C_{dl} и Z_w , при чему Z_w одражава ефекат дифузије реактаната до површине електроде, манифестујући се као линија под углом од 45° у нискофреквентном делу Најквистовог дијаграма.

Импедансна спектроскопија се користи за проучавање кинетике електрохемијских реакција, испитивање корозије и заштитних слојева, анализу перформанси батерија, суперкондензатора и горивних ћелија, развој биосензора и детекцију биомолекула.

1.7.12. Тафелова анализа

Тафелова анализа (ТА) је метода која се користи за одређивање једног од битнијих параметра за поређење електрокаталитичких особина катализатора, а то је Тафелов нагиб, b . Одређује се помоћу једначине Тафелове праве, једначине (30-32) [24]:

$$\eta = a + b \log j \quad (30)$$

и то за катодну праву:

$$\eta = -\frac{2,3RT}{\beta nF} \log j_0 + \frac{2,3RT}{\beta nF} \log j \quad (31)$$

Из ове једначине Тафелов нагиб представља:

$$b = \frac{2,3RT}{\beta nF} \quad (32)$$

где је: n број електрона, R универзална гасна константа, T температура у К, β коефицијент симетрије, а F Фарадејева константа.

На основу нагиба Тафелове праве, ако је вредност n позната, могуће је одредити коефицијент симетрије β . Коефицијент симетрије β је кључна карактеристика електродне реакције и одражава симетричност енергетске баријере реакције. Ако је енергетска баријера симетрична, β износи 0, док у случајевима асиметричних баријера, β тежи ка нули или јединици. Вредност β обично се не разликује много од 0,5, те се у одсуству експериментално утврђене тачне вредности, процена зависности струје од наднапона може израчунати са претпоставком да је β једнака 0,5.

- Анализа података електрохемијских мерења:

Поред горе наведених метода за одређивање карактеристика синтетисаних материјала, користе се и одређени параметри за поређење активности електрокатализатора за реакције издвајања водоника и кисеоника, као што су: потенцијал почетка реакције, наднапон, струја при наднапону од 400 mV и Тафелов нагиб.

Потенцијал почетка реакције (E_{onset}) је електрохемијски параметар који означава потенцијал при којем електродна реакција почиње да се одвија у значајној мери. Он представља најнижи потенцијал (за катодне процесе) или највиши потенцијал (за анодне процесе) на којем се приметно јавља електрохемијска реакција, као што су редукција или оксидација неког материјала на електроди. Дефинише се као потенцијал на којем струја достигне унапред одређену вредност (нпр. 1 mA cm⁻²). Он се користи за процену ефикасности електрокатализатора, енергетских уређаја и електрохемијске стабилности материјала.

Наднапон (η) у електрохемији представља разлику између стварног потенцијала електроде и њеног термодинамички предвиђеног потенцијала, односно потенцијала равнотеже. Он описује додатну енергију потребну да би се електрохемијска реакција одвијала брзином већом од нуле. Што је наднапон мањи, реакција је ефикаснија. Наднапон при густини струје од 10 mA cm^{-2} (η_{10}) је један од најчешће коришћених параметара у електролизи воде за процену ефикасности материјала у реакцијама издвајања водоника и кисеоника. Мање вредности η_{10} указују на мање губитке енергије и бољу електрокаталитичку активност. Овај параметар је од кључне важности у синтези нових материјала за електролизу воде, горивне ћелије и батерије.

Густина струје при наднапону од 400 mV (j_{400}) је важан параметар за процену ефикасности електрокатализатора. Веће вредности значе бољу активност катализатора, што је од кључне важности за примене у електролизи.

Тафелов нагиб (b) представља висину наднапона потребног да се струја повећа 10 пута. Што је нижа вредност Тафеловог нагиба, то је мањи наднапон потребан за постизање веће струје, а то указује на већу електрокаталитичку активност материјала.

2. ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

Интензивна употреба фосилних горива, попут нафте, угља и природног гаса, довела је до озбиљних проблема са загађењем животне средине, али се ови извори суочавају и са исцрпљивањем залиха и растућим трошковима. Стога, развој зелених и одрживих извора енергије са високом густином енергије и приступачним трошковима су од кључног значаја. Зато је неопходно и унапређење технологија за складиштење енергије како би се превазишли изазови повремене доступности обновљивих извора енергије, као што су ветар, соларна енергија и хидроенергија [36].

Водоник се истиче као перспективно гориво за будућност. Електролиза воде представља иновативну технологију, омогућавајући производњу водоника коришћењем електричне енергије генерисане обновљивим изворима. Овај процес обухвата реакцију издвајања водоника на катоди и реакцију издвајања кисеоника на аноди. При жељеним брзинама издвајања гасова, оба процеса се одвијају на вредностима наднапона које су и даље високе у погледу економске исплативости и индустријске примене. Зато је потребан неопходан развој електрокатализатора чијом употребом би се смањиле ове вредности и последично омогућио рад електролизера на вишим вредностима густине струје. Последњих година се улаже велики напор у развој оваквих високо ефикасних и стабилних електрокатализатора за HER и OER.

Јонске течности су растопљене соли са ниском тачком топљења ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$) и изузетним физичко-хемијским својствима, као што су готово нулти напон паре, висока проводљивост, широки опсег радног потенцијала, као и одлична термичка и хемијска стабилност (слика 2.1.). Посебност ЈТ лежи у могућности прилагођавања катјона и анјона специфичним потребама, што их чини идеалним растварачима за различите материјале [37]. Поред тога, ЈТ које садрже угљеникове двоструке везе (нпр. винил или алил групе) могу служити као мономерни за синтезу поли јонских течности (ПЈТ). Тако се комбинују предности ЈТ и полимерних материјала. Захваљујући овим јединственим својствима, ЈТ и ПЈТ су нашле широку примену у електролизи воде, где се генерално користе као растварачи, шаблони или стабилизатори у припреми HER и OER електрокатализатора [19]. Недавно су уложени значајни напори да се ЈТ и ПЈТ користе као допанти или прекурсори за синтезу HER/OER електрокатализатора захваљујући њиховим органским структурама, хетероатомима (нпр. B, N, P, S и F) и анјонима на бази метала. Уз то, све већа пажња посвећена је њиховој директној примени као електрокатализатора за електролизу воде.



Слика 2.1. Особине и примена јонских течности. Преузето и модификовано из [19].

2.1. Јонске течности на бази метала за припрему електрокатализатора за реакцију издвајања водоника

Материјали на бази прелазних метала су се недавно истакли као обећавајући електрокатализатори за HER. Одређене јонске течности са анјонима који садрже метал, као што су $[\text{MoS}_4]^{2-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$ и $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, користе се као извори метала за синтезу ових електрокатализатора. Током пиролизе, ови анјони се разлажу, формирајући металне сулфиде, фосфиде или оксиде, док JT истовремено обезбеђују одговарајуће атоме сумпора (S), фосфора (P) или кисеоника (O). Овај процес синтезе је једноставан и не захтева додаток других реагенса. Поред тога, JT могу деловати као растварачи, стабилизатори, агенси за усмеравање структуре или агенси за капсулирање током припреме, обезбеђујући и хетероатоме. Као резултат, електрокатализатори на бази метала добијени из JT, показују одличне електрокаталитичке перформансе за HER, упоредиве или чак једнаке онима добијеним употребом традиционалних реагенаса [38–41].

Стевенсон и сарадници су развили метод за синтезу молибденових халкогенида коришћењем јонских течности као прекурсора и растварача [36]. Синтетисане су јонске течности које садрже молибден, као што су: бис(тетрафенилфосфонијум)тетратиомолибдат(VI) $([\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{MoS}_4])$ и бис(тетрафенилфосфонијум)тетраселеномолибдат(IV) $([\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{MoSe}_4])$. Анјони ових јонских течности служили су као прекурсор за добијање MoS_x и MoSe_x путем анодног таложења и катодне корозије. Поред тога, јонска течност 1-етил-3-метилимидазолијум бис(трифлуорометансулфонил)имид $([\text{EMIM}][\text{TFSI}])$ је коришћена као електролит за процес електродепозиције. Добијени MoS_x и MoSe_x филмови су показали значајну активност за реакцију издвајања водоника. Наднапони почетка реакције за MoS_x и MoSe_x износили су 208 и 230 mV, док су њихови Тафелови нагиби били 42 и 59 mV dec⁻¹, редом.

Синтетисана је и јонска течност са анјоном на бази кобалта, бис(метилбензилметилгуанидинијум) дихлородибромкобалтат (II) $([\text{MBMG}]_2[\text{CoCl}_2\text{Br}_2])$, која је затим помешана са угљеничним наноцевима (енг. Carbon nanotubes, CNT) за припрему CoP/CNT кроз процес фосфидације. У овом поступку, анјон $([\text{CoCl}_2\text{Br}_2]^{2-})$ је служио као извор кобалта [42]. Истовремено, катјон $([\text{MBMG}]^+)$ се током пиролизе претворио у аморфни угљеник допиран азотом, који је побољшао проводљивост и способност преноса електрона катализатора и угљеник допиран азотом је такође утицао на морфологију и структуру CoP/CNT, излажући већи број каталитички активних места и побољшавајући пренос масе и наелектрисања. Захваљујући овим карактеристикама, CoP/CNT је показао изузетну каталитичку активност за реакцију издвајања водоника, са Тафеловим нагибом од 58 mV dec⁻¹ и наднапоном од 135 mV при густини струје од 10 mA cm⁻².

Јонска течност која садржи гвожђе, 1-октил-3-метилимидазолијум тетрафлуороферат(III) $([\text{Omim}][\text{FeCl}_4])$, коришћена је као извор гвожђа за синтезу наночестица Fe_3O_4 [43]. Она је равномерно распоређена на угљеничним микроцевчицама добијеним из пиролизе врбовог дрвета путем молекуларних интеракција. Током процеса хидролизе, анјон из JT $([\text{FeCl}_4]^-)$ је формирао честице Fe_3O_4 , док је катјон JT $([\text{Omim}]^+)$ обезбедио порозну угљеничну структуру допирану азотом. Поред тога, интеракција између JT и угљеничних микроцевчица омогућила је равномерну дистрибуцију наночестица Fe_3O_4 , смањујући њихову величину. Ова структура, састављена од Fe_3O_4 наночестица са N-допираном тродимензионалном шупљом порозном угљеничном мрежом ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NCMT}$) (енг. N-doped carbon microtubes, NCMT), показала је изузетне активности за HER и OER, као и високу стабилност током електролизе воде.

2.2. Јонске течности на бази метала за припрему електрокатализатора за реакцију издвајања кисеоника

Јонске течности са анјонима који садрже метал успешно се користе као извори метала за синтезу електрокатализатора за реакцију издвајања кисеоника. Ли и сарадници су развили ЈТ која садржи гвожђе, трис(1-бутил-3-метилимидазолијум) хексацијаноферат(III) ($[\text{BMIM}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), за синтезу Fe активних врста (Fe-N_4 и Fe_3) на шупљим угљеничним наносферама (енг. Hollow carbon nanospheres, HCS) ($\text{Fe-N}_x\text{-HCS}$) [44]. $[\text{BMIM}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ је хомогено распршен на полистирен (енг. Polystyrene, PS) и додатно прекривен полипиролом (енг. Polypyrrole, PPy). У овом процесу, интеракције између катјона и анјона у јонској течности, као и електростатичке и водоничне везе са PS/PPy, помогле су у конструисању и очувању хијерархијске структуре. Након пиролизе, формиране су шупље угљеничне наносфере са атомима гвожђа ($\text{Fe-N}_x\text{-HCS}$). Употреба $[\text{BMIM}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ као извора гвожђа не само да је спречила агрегацију Fe, већ је и омогућила равномерну дистрибуцију атомских Fe активних места на угљеничној структури. Као резултат, $\text{Fe-N}_x\text{-HCS}$ је показао изузетну каталитичку активност за реакцију издвајања кисеоника у киселим и алкалним срединама. Поред тога, овај материјал је постигао врхунске перформансе у примени у цинк-ваздух батеријама.

Тауберт и сарадници су развили ЈТ као што су бис(1-бутилпиридинијум) тетрахлорокупрат(II) ($[\text{C}_4\text{Pi}]_2[\text{CuCl}_4]$) и бис(1-бутилпиридинијум) тетрахлорокобалтат(II)_{0,61}купрат(II)_{0,39} ($[\text{C}_4\text{Pi}]_2[\text{Cu}_{0,39}\text{Co}_{0,61}\text{Cl}_4]$) [45]. Анјони ових јонских течности прошли су процес „врућег убризгавања“ (хладни основни раствор који садржи прекурсоре, брзо се убризгава у врући раствор који садржи сурфактант и растварач високе тачке кључања) ради добијања CuS и CuCo_2S_4 , редом. $[\text{C}_4\text{Pi}]_2[\text{Cu}_{0,39}\text{Co}_{0,61}\text{Cl}_4]$ који садржи јоне два метала, омогућио је једностепену синтезу мултиметалних сулфида, пружајући прилагодљив и свестран прекурсор. Присуство Co^{3+} у катализатору, који је уграђен у структуру угљеничног материјала кроз ЈТ, допринело је смањењу отпора преноса наелектрисања и побољшало адсорпцију реактивних врста за OER. Резултат тога је да је CuCo_2S_4 показао супериорну каталитичку активност у поређењу са Pt/C и IrO_2 електродама, тако да му је потребан наднапон од само 230 mV за постизање густине струје од 10 mA cm⁻².

Поред тога, у складу са резултатима из студије о реакцији издвајања водоника, материјал $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NCMT}$, синтетисан из ЈТ 1-октил-3-метилимидазолијум тетрахлороферат(III) ($[\text{Omim}][\text{FeCl}_4]$), показао је изузетну каталитичку активност за OER. Овај катализатор је захтевао наднапон од 310 mV да би достигао густину струје од 10 mA cm⁻² [43].

3. ЦИЉ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ

Прелазни метали и њихова једињења се често комбинују са угљеничним наноматеријалима како би се побољшала ефикасност електрохемијске електролизе воде услед повећања проводљивости, специфичне површине и стабилности приликом интеграције ове две врсте материјала са угљеничним материјалима. Унапређење поступка синтезе, уз могућност контроле морфологије материјала, могло би значајно допринети развоју ефикасних и приступачних електрокатализатора за електролизу воде.

Јонске течности су предложене као погодне за катализу електрохемијских реакција електролизе воде у различитим улогама: (I) као допанти хетероатома (N, S, P, B, итд.) током синтезе електрокатализатора, (II) као извор метала у процесу припреме електрокатализатора, и (III) као електрокатализатори.

Директна карбонизација јонских течности за припрему ових материјала нуди бројне предности, укључујући значајно поједностављену синтезу и могућност прецизног подешавања својстава угљеничних материјала, као што су морфологија, специфична површина и површинске функционалне групе. Предложени поступак синтезе у једном кораку је изузетно једноставан. Поред ниске цене и релативне једноставности, јонске течности истовремено служе као извор угљеника, извор металних наночестица и реакциони медијум и тако се елиминише потреба за додатним растварачима. Поред тога, јонске течности су термички стабилна једињења (распадање обично почиње изнад 400 °C) са занемарљивим напоном паре, што их чини идеалним кандидатима за прекурсоре порозног угљеника са релативно високим приносом материјала. Тако добијени угљенични материјали обогаћени металом могу се ефикасно користити као економични електрокатализатори за производњу зеленог водоника путем електрохемијске електролизе воде, као и за друге примене у области зелене енергије.

Сходно свему наведеном, циљ ове докторске дисертације јесте:

- Синтеза нових материјала за унапређење производње зеленог водоника кроз идентификацију оптималног бифункционалног катализатора базираног на наночестицама прелазних метала и угљенику за електрохемијску електролизу воде. У оквиру дисертације припремљене су три групе електрокатализатора путем директне карбонизације јонских течности које садрже метал. Прву групу обухватају материјали који садрже металне јоне никла и платине (Ni/C и Pt/C), другу групу чине материјали са металним јоном никла (Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)), док се у трећој групи налазе материјали са металним јонима гвожђа и бакра (Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C).

У циљу смањења цене катализатора, припремљен је електрокатализатор са прелазним металом никлом и његове перформансе упоређене су са перформансама катализатора са платином. Прва испитивања урађена су са материјалима добијеним карбонизацијом две јонске течности: бис(1-хексадецил-3-метилимидазолијум) тетраклороникелат(II) ([C₁₆mim]₂[NiCl₄]) и бис(1-хексил-3-метилимидазолијум) тетраклороплатинат(II) ([Hmim]₂[PtCl₄]). Ове јонске течности су изабране, јер јонске течности са хлоридним ањонима лако формирају комплексе са метал-хлоридима. Комбиновањем хлоридних јонских течности са металним хлоридним солима, могу се једноставно синтетисати комплекси прелазних метала. Поред тога, одабране јонске течности имају изузетну термичку и хемијску стабилност. Утицај ањона јонске течности на физичко-хемијске карактеристике и електрохемијско понашање добијеног материјала испитане су припремом материјала карбонизацијом јонских течности са три различита ањона: [Ch]⁻, [Bmim]⁻ и [Hmim]⁻ и никлом као металом. Утицај прелазног метала

испитан је припремом материјала карбонизацијом јонских течности са [Bmim]⁺ анјоном и гвожђем и бакром као металима.

- Физичко-хемијска карактеризација синтетисаних узорака урађена у циљу добијања детаљних информација о њиховом саставу, морфологији, величини честица и количини присутног метала. Након тога, синтетисани електрокатализатори тестирани су у троелектродном систему у алкалној средини за реакције издвајања водоника и кисеоника и то методама цикличне и линеарне волтаметрије, као и импедансне спектроскопије. Резултати волтаметрије подвргнути су Тафеловом анализом са циљем добијања што боље слике о њиховим каталитичким особинама. Такође испитивана је и стабилност синтетисаних електрокатализатора.
- Развијање барем једног катализатора чије каталитичке особине могу бити исте или чак боље од комерцијално доступних електрокатализатора за реакције издвајања водоника и кисеоника у алкалној средини. Електрокатализатор би требало да садржи материјале којих у природи има у великој количини и који су економски приступачни.

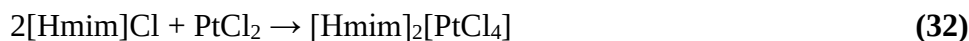
4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

4.1. Синтеза јонских течности и угљеничних материјала

Јонске течности су синтетисане од стране колега са ИНН Винча Униерзитета у Београду, Природно-математичког факултета Универзитета у Новом Саду и Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, v.v.i. у Републици Чешкој. Синтеза самих јонских течности није била предмет ове докторске дисертације.

4.1.1. Синтеза електрокатализатора Ni/C и Pt/C

Јонске течности коришћене у овој докторској дисертацији припремљене су мешањем одговарајућих количина почетних јонских течности са хлоридним (Cl⁻) анјоном: 1-хексадецил-3-метилимидазолијум хлорид и 1-хексил-3-метилимидазолијум хлорид, са хлоридним солима метала (Ni или Pt), након чега је добијена смеша загревана на 85 °C, што је и показано у реакцијама наведеним у **једначинама (32) и (33)** [17]. Припремљене јонске течности бис(1-хексадецил-3-метилимидазолијум) тетрахлороникелат(II) [C₁₆mim]₂[NiCl₄] и бис(1-хексил-3-метилимидазолијум) тетрахлороплатинат(II) [Hmim]₂[PtCl₄] коришћене су без додатне обраде.



Електрокатализатори су добијени карбонизацијом ових јонских течности, загревањем узорака на 400 °C током једног сата, након чега је температура повећана на 800 °C и одржавана још један сат, уз брзину загревања од 10 °C min⁻¹. Карбонизација је урађена у атмосфери азота уз проток од 35 mL min⁻¹. Добијени материјали су означени као Ni/C и Pt/C, редом.

4.1.2. Синтеза електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)

Холин хлорид (2-хидрокси-N,N,N-триметилетанамонијум хлорид) (ChCl, Sigma Aldrich, CAS number 67-48-1, 99 % чистоће) и никл (II) хлорид (NiCl₂, Sigma Aldrich, CAS number 7718-54-9, 98 % чистоће) су помешани у моларном односу 2:1 и растворени у одговарајућој запремини дестиловане воде. Раствор је мешан 4 h, након чега је вода уклоњена коришћењем ротационог вакуумског упаривача. Процес сушења је настављен у вакуумској пећи на 50 °C све док сва вода није елиминисана и маса није остала константна између два узастопна циклуса сушења. Добијена вискозна јонска течност бис(2-хидроксиетил-3-метиламонијум) тетрахлороникелат(II), [Ch]₂[NiCl₄], показала је термохромно понашање, мењајући боју од жуто-наранџасте на собној температури у интензивно плаву при загревању. Синтетисана јонска течност је такође била хигроскопна и пре употребе је чувана у вакуум ексикатору са фосфор (V) оксидом као средством за сушење.

1-бутил-3-метилимидазолијум хлорид ([Bmim]Cl, Sigma Aldrich, CAS number 79917-90-1, 99 % чистоће) и 1-хексил-3-метилимидазолијум хлорид ([Hmim]Cl, IoLiTec, CAS number 171058-17-6, 98 % чистоће) помешани су са никл (II) хлоридом (NiCl₂, Sigma Aldrich, CAS number 7718-54-9, 98 масених процената) у моларном односу 2:1 без употребе растварача. Смеше су загреване на 110°C уз непрекидно мешање током 24 h. Добијене вискозне јонске

течности, бис(1-бутил-3-метилимидазолијум) тетрахлороникелат(II) ($[\text{Bmim}]_2[\text{NiCl}_4]$) и бис(1-хексил-3-метилимидазолијум) тетрахлороникелат(II) ($[\text{Hmim}]_2[\text{NiCl}_4]$) имале су интензивно плаву боју и нису показивале термохромно понашање или хигроскопска својства. Пре употребе, ове јонске течности су чуване у вакуум ексикатору.

Користећи ове три јонске течности $[\text{Bmim}]_2[\text{NiCl}_4]$, $[\text{Hmim}]_2[\text{NiCl}_4]$ и $[\text{Ch}]_2[\text{NiCl}_4]$ електрокатализатори су припремљени карбонизацијом у пећи загревањем до 400 °C у трајању од 1 h, а затим до 800 °C у наредном сату, са брзином загревања од 10 °C min⁻¹. Карбонизација је извршена у атмосфери азота. Добијени материјали су остављени да се охладе на собној температури и означени су као Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch).

4.1.3. Синтеза електрокатализатора Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C

За синтезу угљеничних материјала употребљене су две врсте јонских течности на бази 1-бутил-3-метилимидазолијум хлорида ($[\text{Bmim}]\text{Cl}$, Sigma Aldrich), CuCl_2 (Зорка Шабац) и FeCl_2 (Центрохем). Припрема јонских течности изведена је без употребе растварача, коришћењем одговарајуће количине $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ и металног хлорида на температури од 80 °C у атмосфери аргона, према реакцијама које су описане у **једначинама (34) и (35)**.



Непосредно након мешања реактаната добијене су вискозне течности. Формиране јонске течности су потом осушене коришћењем ротационог вакуум испаривача.

Користећи ова две јонске течности и прекурсоре (бис(1-бутил-3-метилимидазолијум) тетрахлорокупрат(II) ($[\text{Bmim}]_2[\text{CuCl}_4]$) и бис(1-бутил-3-метилимидазолијум) тетрахлороферат(III) ($[\text{Bmim}]_2[\text{FeCl}_4]$)), припремљена су три типа угљеничних материјала: угљеник допиран Cu, угљеник допиран Fe, и угљеник допиран комбинацијом Fe и Cu. За синтезу угљеника допираног Fe и Cu, коришћена је мешавина $[\text{Bmim}]_2[\text{CuCl}_4]$ и $[\text{Bmim}]_2[\text{FeCl}_4]$ у односу 1:1. Карбонизација прекурсора угљеника изведена је у пећи (Protherm, Ergazi Mah, Анкара, Турска) на температури од 800 °C, са брзином загревања од 10 °C min⁻¹ и протоком азота од 2 ml min⁻¹. Када је температура од 800 °C достигнута, материјали су на тој температури остали 1 h, након чега су охлађени до собне температуре уз непрекидан проток азота и означени су као Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C.

Приказ свих коришћених карбонизованих јонских течности у овој докторској дисертацији су приказане у **табели 4.1**.

Табела 4.1. Коришћене карбонизоване јонске течности у овој докторској дисертацији.

Карбонизована јонска течност	Електрокатализатор
бис(1-хексадецил-3-метилимидазолијум) тетрахлороникелат(II)	Ni/C
бис(1-хексил-3-метилимидазолијум) тетрахлороплатинат(II)	Pt/C
бис(2-хидроксиетил-3-метиламонијум) тетрахлороникелат(II)	Ni/C(Ch)

бис(1-бутил-3-метилимидазолијум) тетрахлороникелат(II)	Ni/C(Bm)
бис(1-хексил-3-метилимидазолијум) тетрахлороникелат(II)	Ni/C(Hm)
бис(1-бутил-3-метилимидазолијум) тетрахлорокупрат(II)	Cu/C
бис(1-бутил-3-метилимидазолијум) тетрахлороферат(III)	Fe/C
бис(1-бутил-3-метилимидазолијум) тетрахлорокупрат(II) и бис(1-бутил-3-метилимидазолијум) тетрахлороферат(III)	Fe,Cu/C

4.2. Карактеризација материјала

4.2.1. Карактеризација електрокатализатора Ni/C и Pt/C

Метода дифракције рендгенског зрачења на праху извршена је коришћењем дифрактометра Philips PW 1050 (Cu-K $\alpha_{1,2}$ зрачење са Ni филтером) у опсегу 2θ од 10 до 90°, са кораком скенирања од 0,05° и временом од 3 s по кораку.

Спектри инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом су добијени на Avatar 370 FTIR спектрометру (Thermo Nicolet). Прашкasti узорак је помешан са KBr и компресован у пастилу. Спектри су снимљени у опсегу од 4000 до 400 cm $^{-1}$, са 64 скенирања по спектру при резолуцији од 2 cm $^{-1}$.

Термогравиметријска/диференцијална термичка мерења су урађена у атмосфери ваздуха при брзини загревања од 10 K min $^{-1}$ коришћењем уређаја TA SDT Model 2960.

SEM анализа извршена је коришћењем PhenomTM ProX Desktop скенирајућег електронског микроскопа, ThermoFisher ScientificTM, Валтам, МА, САД, за детаљан увид у морфологију електрокатализатора.

4.2.2. Карактеризација електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)

Величина пора и текстурна својства припремљених катализатора процењени су изотермама адсорпције/десорпције гаса азота помоћу уређаја за физичку адсорпцију Micromeritics 3Flex. Структурне карактеристике узорака израчунате су применом BET методе.

Структура узорака испитивана је на Rigaku Miniflex рендгенском дифрактометру са извором зрачења CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Дифрактограми су снимани у опсегу од 10 до 90° при брзини скенирања од 4° min $^{-1}$ и величини корака од 0,013°.

Морфологија катализатора испитивана је помоћу Zeiss Sigma 300 скенирајућег електронског микроскопа. За утврђивање елементарног састава узорака коришћена је рендгенска енергетска дисперзивна спектроскопија повезана са SEM-ом. За одређивање расподеле наночестица никла на угљеничном материјалу синтетисаних структура коришћен је трансмисиони електронски микроскоп високе резолуције (енг. High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM).

Микро-раманска спектроскопија је изведена на WITec Alpha 300R инструменту са таласном дужином од 532 nm, ради потврде аморфних или кристалних делова угљеничних структура и идентификације структурних дефеката.

Оксидациона стања и елементарни састав катализатора анализирани су коришћењем енергетски дисперзивне рендгенске фотоелектронске спектроскопије (SPESCS-Flex, Al-K α).

4.2.1. Карактеризација електрокатализатора Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C

Структуре синтетисаних катализатора су анализиране користећи Rigaku Miniflex рендгенски дифрактометар са CuK α извором зрачења ($\lambda = 0,15406$ nm), при брзини скенирања од 4° min⁻¹ и у опсегу од 10 до 90°.

За анализу морфологије катализатора коришћен је Zeiss Sigma 300 модел скенирајућег електронског микроскопа. Истовремено, енергетско дисперзивна рендгенска спектроскопија, интегрисана са SEM уређајем, коришћена је за детаљно одређивање елементарног састава катализатора.

ТЕМ анализа је изведена користећи JEOL JEM 2100F STEM уређај за одређивање дистрибуције и просечне величине наночестица Fe и Cu на носачу. За сваку анализу узето је сто наночестица, а њихове величине су анализиране користећи ImageJ софтвер.

Даље, за одређивање елементарног састава и вредности енергија везивања катализатора, урађена је анализа рендгенске фотоелектронске спектроскопије на Specs-Flek систему са монохроматским AlK α извором зрачења (1486,6 eV) и позадинским притиском од 3,99 10⁻¹⁰ Pa. Добијени спектри су анализирани користећи XPS Peak 4.1 софтвера, где је позадина одстрањена коришћењем Shirley или Lineer методе, а подпикови су уклопљени коришћењем Гаусове функције у OriginPro 9.0 програму.

Рамански спектри катализатора су забележени коришћењем раман спектрофотометра VITech Alpha 300R, опремљеног са 532 nm Nd-IAG ласерским извором.

4.3. Електрохемијска мерења

Сва електрохемијска мерења су изведена коришћењем потенциостата/галваностата Ивиум V01107 у стакленој ћелији запремине 25 ml и то коришћењем стандардног система са три електроде на собној температури. Засићена каломелска електрода коришћена је као референтна електрода, а за контра електроду употребљена је графитна шипка. Као радна електрода је коришћен стакласти угљеник, док је као електролит коришћен 8 М КОН. Потенцијали су наведени у односу на реверзибилну водоничну електроду (енг. Reversible Hydrogen Electrode, RHE). 8 М концентрација се често користи у индустријским алкалним електролизерима воде. Пре сваког теста, раствори су засићени гасом азота високе чистоће (Messer, 99.9995 %) током 15 минута да би се уклонио кисеоник, а затим је атмосфера контролисана благим протоком гаса.

4.3.1. Електрокатализатори Ni/C и Pt/C

Радне електроде су припремане наношењем каталитичког мастила (10 μ l) на површину стакластог угљеника, и које је затим сушено преко ноћи на 100 °C. Каталитичко мастило је било састављено од прашкастог узорка (Pt/C или Ni/C, 5 mg) и 2% раствора поливинилиден флуорида (енг. Polyvinylidene fluoride, PVDF) у N-метил-2-пиролидону (NMP) (125 μ l).

Истраживање издвајања водоника изведено је снимањем волтамограма од потенцијала отвореног кола до негативнијих вредности и при брзини од 2 mV s^{-1} на 25°C . Специфични капацитет сваког материјала одређен је коришћењем цикличне волтаметрије у опсегу потенцијала од $-0,13$ до $0,86 \text{ V}$ при различитим брзинама промене потенцијала од $10, 20, 30, 50, 75$ и 100 mV s^{-1} . Катодни гранични потенцијал анализиран је користећи цикличну волтаметрију при брзини промене потенцијала од 50 mV s^{-1} . Мерења електрохемијске импедансе и хроноамперометрије су вршена на потенцијалу од $-0,28 \text{ V}$ на ком се реакција издвајања водоника одвија приметном брзином. Испитивање издвајања кисеоника урађено је снимањем волтамограма од потенцијала отвореног кола до позитивнијих вредности при брзини од 5 mV s^{-1} на 25°C . Импедансна и хроноамперометријска мерења су изведена на потенцијалу од $1,7 \text{ V}$ при чему се реакција издвајања кисеоника одвија приметном брзином.

4.3.2. Електрокатализатори Ni/C(Bm) , Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)

Радне електроде су припремане тако што је униформно наношено каталитичко мастило на површину електроде од стакластог угљеника, геометријске површине од $0,19625 \text{ cm}^2$. Каталитичка мастила су припремљена тако што је прах електрокатализатора (Ni/C(Bm) , Ni/C(Hm) или Ni/C(Ch)) у количини од 3 mg помешан са $300 \mu\text{l}$ етанола и $450 \mu\text{l}$ дестиловане воде, а затим је додато $25 \mu\text{l}$ $0,5\%$ Нафиона. Дисперзија каталитичког мастила хомогенизовано је у ултразвучном купатилу (JP Selecta 3001208) током 30 минута. Након наношења $20 \mu\text{l}$ мастила на електроде, оне су сушене у сушници на 75°C (Mettler DIN 40050-IP20) током ноћи.

Електрохемијска карактеризација три катализатора изведена је коришћењем цикличне волтаметрије у раствору 8 M KOH , у опсегу потенцијала од $-0,4$ до $1,6 \text{ V}$, са брзином промене потенцијала од 25 mV s^{-1} на температури од 25°C . Специфични капацитет сваког материјала одређен је коришћењем цикличне волтаметрије у опсегу потенцијала од $-0,08$ до $0,8 \text{ V}$ при различитим брзинама промене потенцијала које су обухватале $5, 10, 20, 30, 40, 50, 75$ и 100 mV s^{-1} . Капацитет двојног електричног слоја испитан је користећи цикличну волтаметрију у нефарадејском делу, узимајући у обзир брзине промене потенцијала од $5, 10, 20, 30, 50, 75, 100, 200, 300$ и 500 mV s^{-1} . Катодни гранични потенцијал анализиран је у истом електролиту користећи цикличну волтаметрију при брзини промене потенцијала од 50 mV s^{-1} .

Електрокатализатори су тестирани на активност за HER и OER у 8 M KOH коришћењем линеарне волтаметрије са брзином промене потенцијала од 2 mV s^{-1} на температурама од 25 до 85°C . Електрохемијска импедансна спектроскопија је снимана у опсегу фреквенција од 100 kHz до $0,1 \text{ Hz}$, при анодној поларизацији од $-0,28 \text{ V}$ и катодној поларизацији од $1,7 \text{ V}$ и $1,8 \text{ V}$. Тестирање стабилности обављено је хроноамперометријом на потенцијалу од $1,7 \text{ V}$ за OER, током 21 h .

4.3.3. Електрокатализатори Fe/C , Cu/C и Fe,Cu/C

Радне електроде су припремане тако што је каталитичко мастило униформно распршено на површину електроде од стакластог угљеника, која има геометријску површину од $0,945 \text{ cm}^2$. Каталитичка мастила су припремљена тако што је прах електрокатализатора (Fe/C , Cu/C или Fe,Cu/C) у количини од 5 mg помешан са везивом поливинилиден флуорида у N-метил-2-пирилодону ($125 \mu\text{L}$). Дисперзија каталитичког мастила је мешана у ултразвучном купатилу (JP Selecta 3001208) током 30 минута да би се постигла хомогеност мастила. Након наношења

мастила на електроде, оне су сушене у сушници на 75 °C (Mettler DIN 40050-IP20) током ноћи.

Електрохемијска карактеризација три катализатора изведена је коришћењем цикличне волтаметрије у 8 М раствору КОН, у опсегу потенцијала од 0 до 1,6 V, са брзином промене потенцијала од 25 mV s⁻¹ на температури од 25 °C. Специфични капацитет сваког материјала одређен је коришћењем цикличне волтаметрије у опсегу потенцијала од 0 до 0,5 V при различитим брзинама промене потенцијала које су обухватале 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 и 100 mV s⁻¹. Капацитет двојног електричног слоја испитан је користећи цикличну волтаметријуу нефарадејском делу, узимајући у обзир брзине промене потенцијала од 20, 30, 50, 75, 100, 200 и 500 mV s⁻¹. Катодни гранични потенцијал анализиран је у истом електролиту користећи цикличну волтаметрију при брзини промене потенцијала од 50 mV s⁻¹.

Електрокатализатори су тестирани на активност за HER и OER у 8 М КОН коришћењем линеарне волтаметрије са брзином промене потенцијала од 2 mV s⁻¹ на температурама од 25 до 85 °C. Електрохемијска импедансна спектроскопија је снимана у опсегу фреквенција од 100 kHz до 0,1 Hz, при анодној поларизацији на 1,7 V и катодној поларизацији на -0,24 и -0,36 V. Тестирање стабилности обављено је хроноамперометријом на потенцијалима од -0,35 V за HER и 1,8 V за OER, током 24 сата.

5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

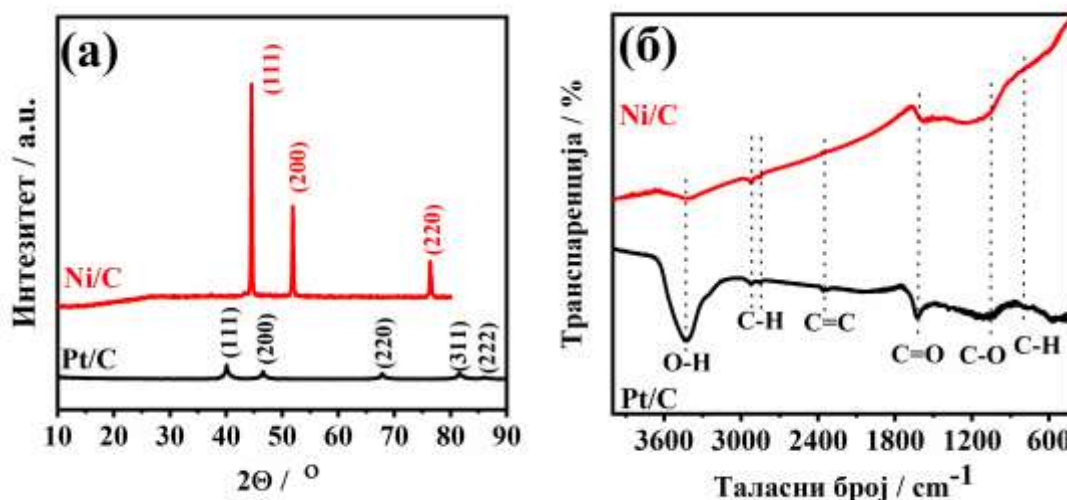
5.1. Електрокатализатори Ni/C и Pt/C

5.1.1. Карактеризација електрокатализатора Ni/C и Pt/C

Електрокаталитичка активност материјала јако зависи од његовог састава, структуре и морфологије као и од површинске хемије. Кристална структура синтетисаних материјала потврђена је методом дифракције рендгенског зрачења на праху, термичка стабилност TGA/DTA анализом. Њихова структура је испитивана XPS анализом и FTIR спектроскопијом. Раманска спектроскопија је дала додатни увид у присуство дефеката у припремљеним материјалима, при чему ови дефекти често доприносе већој електрокаталитичкој активности.

Метода дифракције рендгенског зрачења на праху потврдила је присуство металног Pt у узорку Pt/C. Све рефлексије на **слици 5.1.** могу се приписати просторној групи $Fm\bar{3}m$ и то у складу са дифракционом картицом PDF2 бр. 87-646. На **слици 5.1.а** је приказан дифрактограм Pt/C, са рефлексијама индексираним према наведеној просторној групи. Дифрактограм узорка Ni/C потврђује присуство металног Ni (PDF2 бр. 87-712). Додатним увећањем дифрактограма откривено је и присуство готово занемарљиве количине NiO фазе (PDF2 бр. 71-1179). На **слици 5.1.а** приказана је и дифрактограм узорка Ni/C, са рефлексијама које одговарају металу Ni и индексираним према просторној групи $Fm\bar{3}m$.

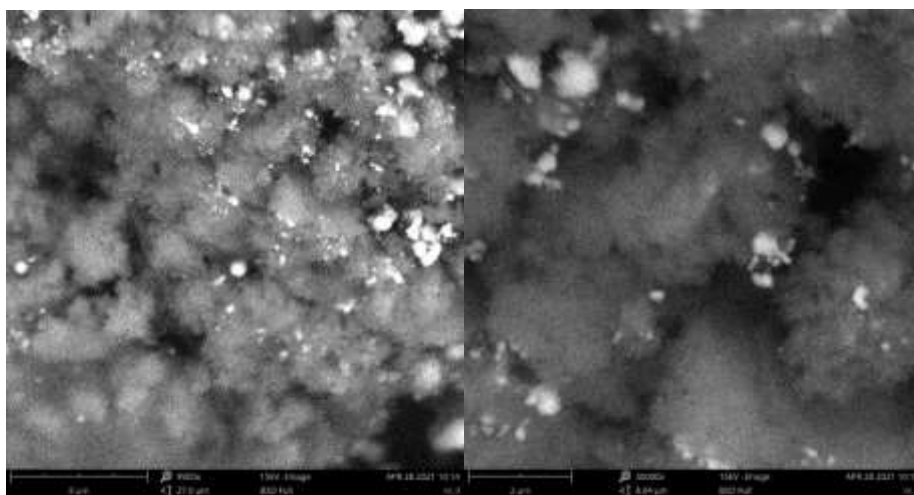
FTIR спектри Pt/C и Ni/C (**слика 5.1.б**) показују траке карактеристичне за угљеничне материјале [46–53]. Широка трака при 3432 cm^{-1} одговара вибрацији истезања OH⁻ групе, која потиче од адсорпције воде или присутних OH⁻ група у угљеничном материјалу [46–53]. Трака на 2925 cm^{-1} је приписана ароматичним C–H вибрацијама истезања из -CH, -CH₂ и/или -CH₃ група [50,52], док трака на 2856 cm^{-1} одговара симетричним вибрацијама истезања -CH₂ [48]. Слабе траке на 2363 , 1625 , 1049 и 789 cm^{-1} су повезане са присуством C=C, C=O, C–O, као и вибрацијама савијања ван равни C–H група [48,49,51]. Све уочене траке потврђују успешну карбонизацију јонских течности за стварање Pt/C и Ni/C.



Слика 5.1. (а) Дифрактограми узорака Pt/C и Ni/C и (б) FTIR спектри Pt/C и Ni/C, тако да су дифракциони пикови индексирани према $Fm\bar{3}m$ просторној групи.

SEM слике Ni/C приказане су на **слици 5.2**. Уочавају се честице које су тако груписане да површина има сунђерасту морфологију која повећава контактну површину електродног материјала и електролита, што има за последицу да се повећава и електрохемијска активност материјала.

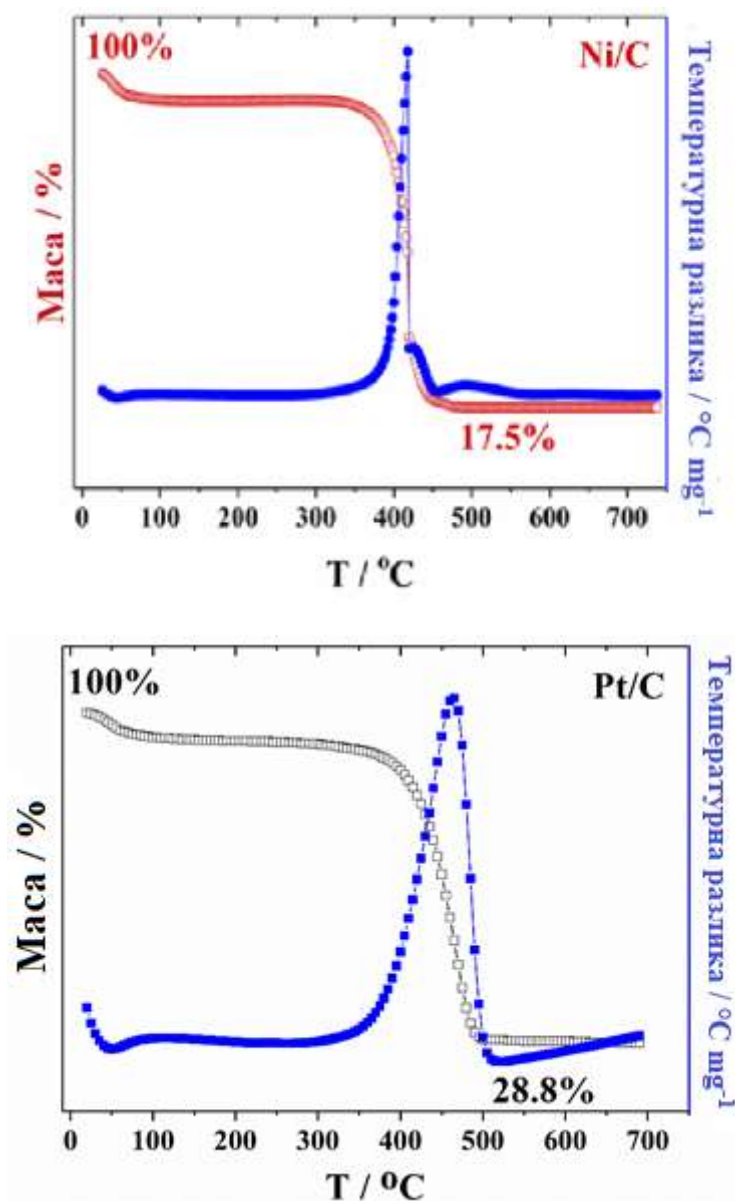
Морфологија наночестица метала, укључујући њихов облик и величину, директно утиче на њихове електрокаталитичке перформансе [19,20]. Величина и облик честица одређују карактеристике површине, као и однос координисаних и не-координисаних површинских атома. Због тога, прецизна контрола облика и величине наночестица, уз спречавање њихове агрегације путем избора одговарајуће јонске течности која садржи метал, може значајно побољшати реактивност површине наночестица [19,20]. Мање наночестице имају већу површинску активност за дисоцијацију молекула водоника [54], док веће наночестице у Ni/C катализатору може допринети његовој већој активности у реакцији издвајања водоника.



Слика 5.2. SEM слика Ni/C на два различита увећања.

Анализа узорака Pt/C и Ni/C раманском спектроскопијом показала је присуство D и G трака, као и три додатне траке повезане са D траком (D2, D3, D4). Параметри ових трака, као што су положај, интензитет и ширина, уско су повезани са структурним својствима материјала, као што су степен кристалности и неуређености [55]. D трака указује на степен аморфности угљеника, односно на расејање које настаје услед површинских дефеката у угљеничним структурама узорака. G трака потиче од угљеничне структуре формиране од sp^2 хибридизованих атома угљеника. Сходно томе, већи однос I_D/I_G указује на повећан број структурних дефеката унутар угљеничног материјала. Однос I_D/I_G од 2,07 за Pt/C и 2,5 за Ni/C указују да угљенични материјали садрже велики број дефеката [17], као и на већу кристалност код Pt/C у поређењу са Ni/C (I_{D3}/I_G од 0,2 и 0,8 за Pt/C и Ni/C, редом).

TGA/DTA криве испитиваних катализатора Pt/C и Ni/C (**слика 5.3.**) показују поступни губитак физички адсорбоване воде до 100 °C. Сагоревање угљеничне фракције се дешава на температурама од 418 и 465 °C за Pt/C и Ni/C, редом. Садржај Ni и Pt у одговарајућим електрокатализаторима је израчунат на основу губитка масе и утврђено је да износи 17,5 и 28,8 wt.%, редом.

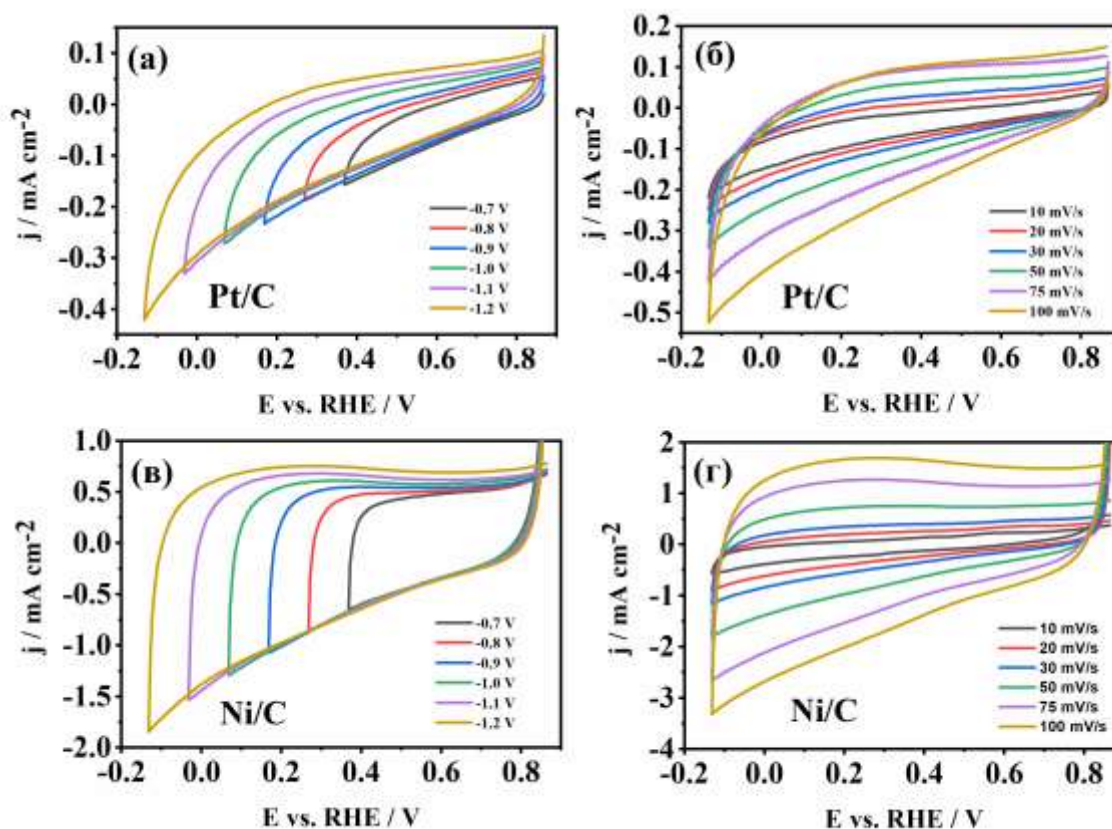


Слика 5.3. TGA/DTA криве електрокатализатора Ni/C и Pt/C.

5.1.2. Електрохемијска карактеризација електрокатализатора Ni/C и Pt/C

Електрохемијске карактеристике у Pt/C и Ni/C, у високо алкалној средини, испитиване су применом цикличне волтаметрије (слика 5.4.а,б). Цикловолтамограми за Pt/C су благо нагнути у односу на идеалан правоугаони облик, који се очекује код конзендатора, што сугерише могуће присуство омског отпора. Цикловолтамограми за Ni/C су готово правоугаоног облика, што указује на акумулацију наелектрисања унутар двојног електричног слоја. Цикловолтамограми Pt/C и Ni/C, приказани на слици 5.4.в,г, задржали су свој основни облик при различитим брзинама промене потенцијала. Ово указује на брзе процесе адсорпције/десорпције јона електролита на површини електрокатализатора и стабилно капацитивно понашање. Специфични капацитети Pt/C и Ni/C, изведени из цикличних волтамограма при различитим брзинама промене потенцијала, опадају са повећањем брзине промене потенцијала (табела 5.1.). Уочено је да су вредности специфичног капацитета Ni/C

више од оних за Pt/C, а то указује на већу површинску интеракцију са електролитом у случају Ni/C и самим тим већу електрохемијску активну површину. На пример, однос капацитета Ni/C и Pt/C достигао је вредност 23 при 20 mV s^{-1} , што истиче значајну разлику у њиховим специфичним површинама. Ова разлика вероватно произилази из различитог броја атома угљеника у јонским течностима које садрже основни метал (20 C атома у $[\text{Hmim}]_2[\text{PtCl}_4]$ у поређењу са 40 C атома у $[\text{C}_{16}\text{mim}]_2[\text{NiCl}_4]$).



Слика 5.4. Циклични волтамограми Pt/C (а,б) и Ni/C (в,г) у 8 М КОН при 50 mV s^{-1} преко различитих граничних потенцијала (а, в) и различитих брзина поларизације (б, г).

Промерањем граничног потенцијала ка негативнијим вредностима испод термодинамичког прага за реакцију издвајања водоника, односно испод 0 V, забележена је редукциона струја која указује на појаву издвајања водоника у случају Ni/C, праћена одговарајућим пиком оксидације складиштеног водоника током обрнутог скенирања.

Табела 5.1. Специфични капацитет Pt/C и Ni/C у 8 М КОН при различитим брзинама промене потенцијала.

Електрокатализатори	Брзина промене потенцијала / mV s^{-1}					
	10	20	30	50	75	100
	Капацитет / mF g^{-1}					
Pt/C	0,20	0,14	0,13	0,14	0,15	0,15
Ni/C	5,91	3,32	2,60	2,08	1,83	1,69
Однос капацитета						
Ni/C : Pt/C	30	24	20	15	12	11

5.1.3. Реакција издвајања водоника електрокатализатора Ni/C и Pt/C

Испитивањем активности Pt/C и Ni/C за реакцију издвајања водоника у 8 М КОН показано је да је знатно већа густина струје при истим наднапонима код Ni/C, како је приказано на **слици 5.5.а**. Утврђено је да реакција почиње раније у случају Ni/C, при чему је густина струје од 10 mA cm⁻² достигнута при потенцијалу од -0,35 V. Насупрот томе, Pt/C није достигао ни 1 mA cm⁻² у испитиваном опсегу потенцијала. Након тога је урађена Тафелова анализа, која је показала вредност Тафеловог нагиба од -224 mV dec⁻¹ за Ni/C и -330 mV dec⁻¹ за Pt/C, што значајно одступа од теоријских вредности за реакцију издвајања водоника (-30, -40 и -120 mV dec⁻¹ за Тафелов, Хејровски и Волмеров корак, као корак који одређује брзину, редом).

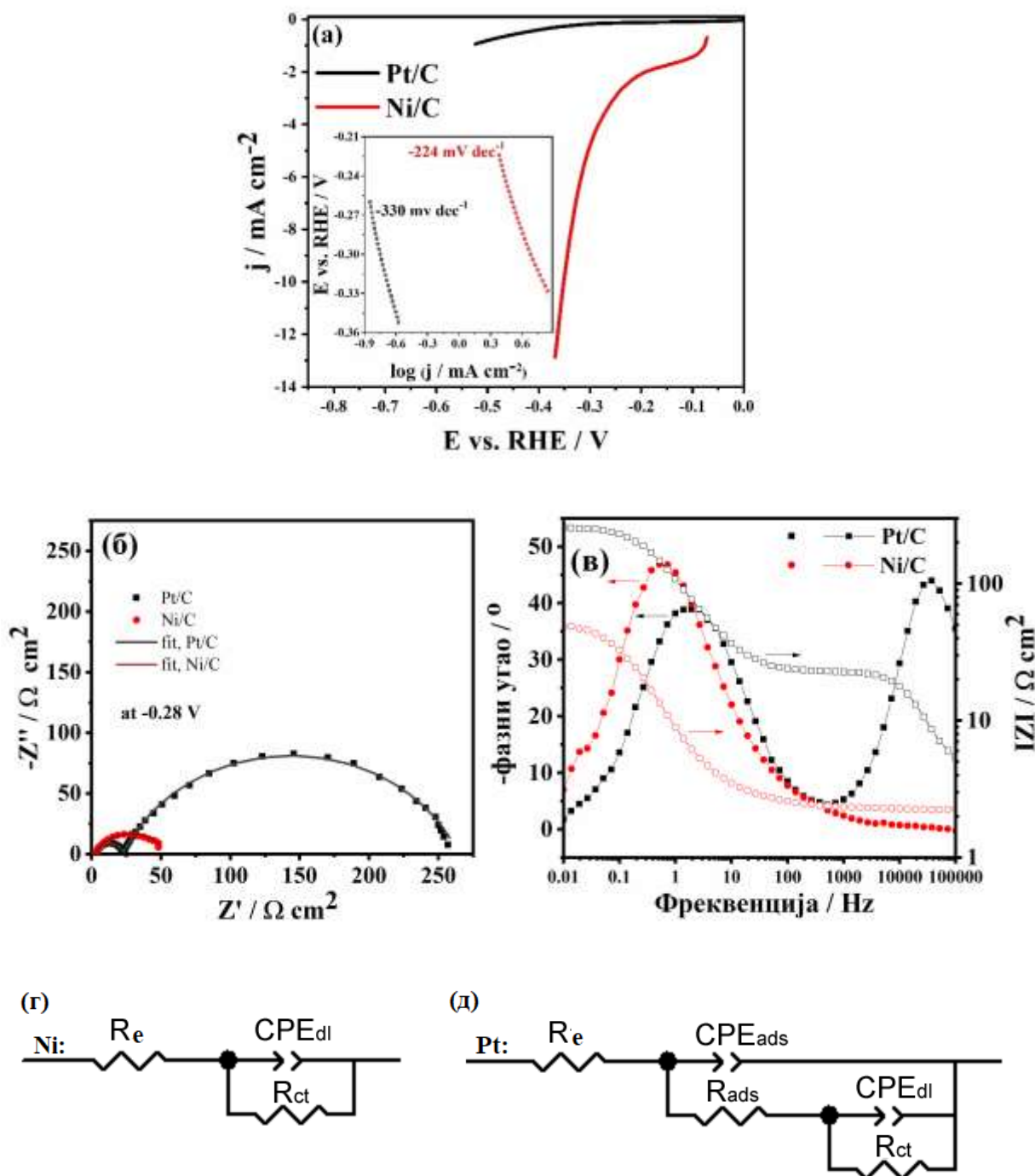
Да би се добио дубљи увид у кинетику и механизам реакције издвајања водоника на испитиваним метал/угљеничним електродама, снимљени су импедансни спектри за оба материјала на потенцијалу од -0,28 V. Бодев дијаграм за Pt/C, приказан на **слици 5.5.в**, показује два пика фазног угла: један на средњим до ниским фреквенцијама, а други на високим фреквенцијама. Ови пикови одговарају луковима на Најквистовом дијаграму (**слика 5.5.б**) и указују на постојање две различите временске константе. Насупрот томе, у случају Ni/C, присутан је само један максимум фазног угла који се јавља на средњим до ниским фреквенцијама. Виши и нижи фреквенцијски пик код Pt/C могу се приписати адсорпцији атома водоника и капацитивног понашања двојног електричног слоја на граници електрода/електролит [56]. Једноструки лук и фазни пик код Ni/C одговарају капацитивном понашању двојног електричног слоја и кинетици преноса наелектрисања.

Сходно томе, еквивалентна кола приказана на **слици 5.5.г,д** коришћена су за анализу и тумачење импедансних спектра. У овим колима, R_e представља отпор електролита, R_{ct} је отпор преноса наелектрисања, а R_{ads} је отпор повезан са адсорпцијом водоника. CPE_{dl} и CPE_{ads} су елементи са константном фазом који одражавају капацитет двојног електричног слоја и допринос капацитета услед адсорпције атома водоника, редом. Уместо идеалног капацитета, користи се елемент са константном фазом (*eng.* Constant phase element, CPE) као емпиријски елемент који објашњава неидеално капацитивно понашање настало услед површинских нехомогености [57]. CPE укључује параметре Q и n, где је 0 < n < 10, а за идеални кондензатор n=1, где је из **једначине (36)**:

$$Z_{CPE} = Q^{-1} i \omega^{-n} \quad (36)$$

$i = \sqrt{-1}$, а ω угаона фреквенција. Ефективна капацитивност може се израчунати из **једначине (37)** [58,59]:

$$C = Q^{1/n} R^{(1-n)/n} \quad (37)$$



Слика 5.5. (а) Поларизационе криве електрокатализатора Pt/C и Ni/C на 2 mV s^{-1} , са Тафеловим правима у уметку. (б) Најквистови и (в) Бодеоу дијаграми који одговарају реакцији издвајања водоника за Pt/C и Ni/C на $-0,28 \text{ V}$. Еквивалентна кола која су коришћена за анализу импеданских спектра за Ni/C (д) и Pt/C (е). Сва мерења су урађена у 8 M KOH на 25°C .

Табела 5.2. Параметри реакције издвајања водоника на Pt/C и Ni/C катализаторима, на -0,28 V, добијени анализом импеданских спектра.

	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{dl} ($S \text{ cm}^{-2} s^n$)	n_{dl}	C_{dl} ($F \text{ cm}^{-2}$)	R_{ads} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{ads} ($S \text{ cm}^{-2} s^n$)	n_{ads}
Pt/C	3,50±0,07	242±2	(2,13±0,03)·10 ⁻³	0,75±0,01	(1,69±0,03)·10 ⁻³	19,2±0,2	(1,2±0,1)·10 ⁻⁶	0,94±0,01
Ni/C	2,35±0,02	52±1	0,0300±0,0005	0,73±0,01	0,035±0,001	-	-	-

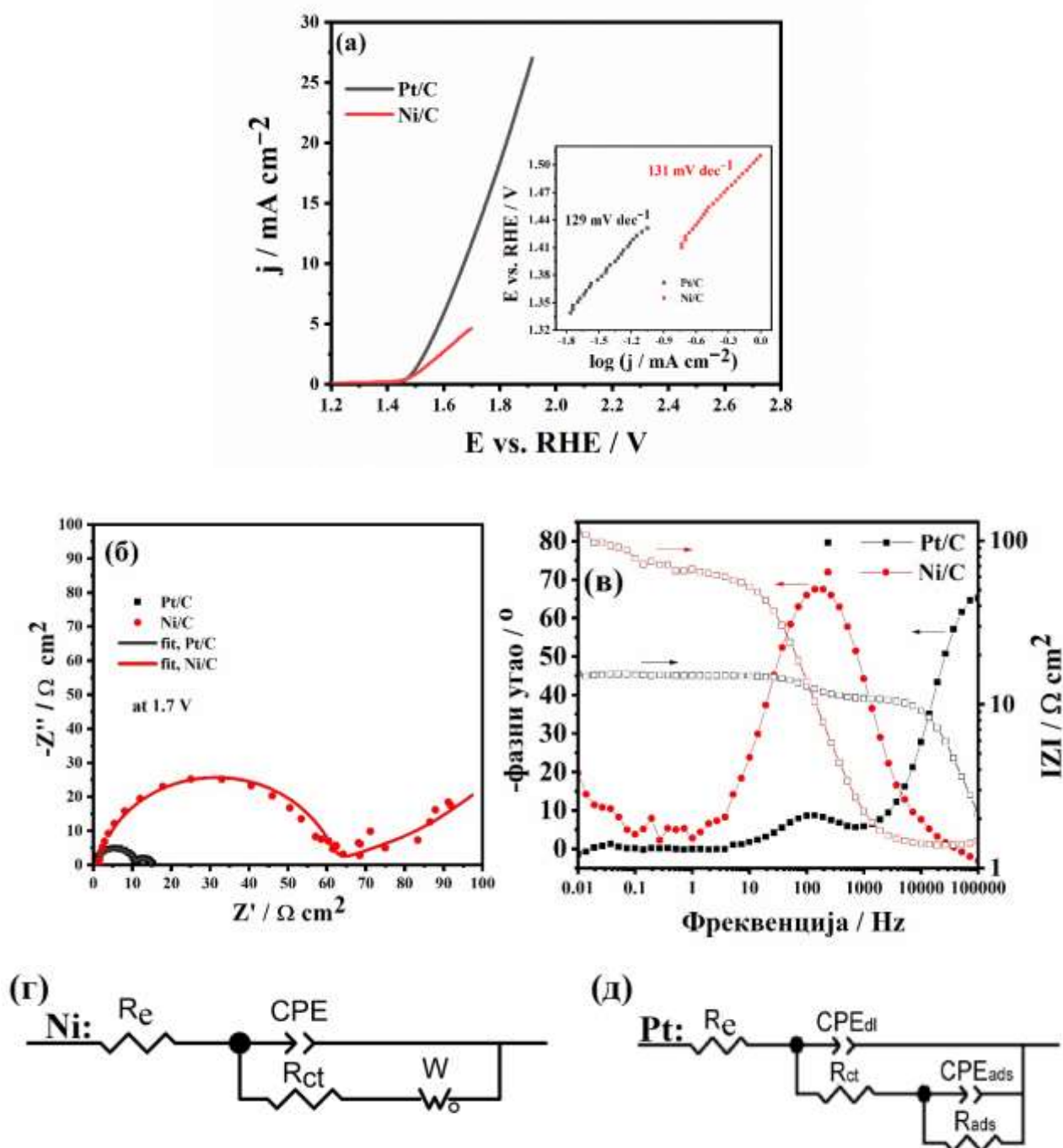
Параметри процењени из анализе импеданских спектра приказани су у **табели 5.2.** Добијене вредности R_e за оба узорка су сличне, што је и очекивано, узимајући у обзир исти коришћени електролит и поставке електрохемијске ћелије. Што се тиче параметара двојног електричног слоја, вредности n су сличне за оба метална/угљеник материјала. Међутим, вредности C_{dl} , изведене из параметара CPE, указују на приближно 20 пута већу капацитивност код Ni/C у односу на Pt/C. То је у складу са подацима добијеним из цикличних волтамограма, односно специфичним односима капацитета (**слика 5.4., табела 5.1.**). Више вредности C_{dl} забележене за Ni/C указују на већи број активних места у овом електрокатализатору. Ова разлика се може повезати са већим садржајем угљеничног материјала у Ni/C, што је очекивано с обзиром на састав јонских течности које садрже основни метал (20 атома угљеника у [Hmim]₂[PtCl₄] у поређењу са 40 атома угљеника у [C₁₆mim]₂[NiCl₄]), као што је раније истакнуто у делу о цикличној волтаметрији.

Поређење вредности R_{ct} открива ниже вредности и бржи пренос наелектрисања у условима реакције издвајања водоника за Ni/C електрокатализатор (**табела 5.2.**). Да би се ово разумело, треба имати у виду да је електрична проводљивост угљеничног материјала углавном одређена количином и расподелом sp^2 угљеника унутар материјала [60]. Као што је раније поменуто, однос I_D/I_G за Ni/C је око 20% већи него за Pt/C, што указује на већи удео sp^2 везаног угљеника у Ni/C, односно већи однос sp^2/sp^3 [61,62]. Ово резултује већом електричном проводљивошћу, бољим електричним контактом између електроактивних честица и лакшим преносом наелектрисања кроз границу електрода/електролит у случају Ni/C електрокатализатора.

Када је реч о отпору везаном за реакцију издвајања водоника, који представља збир R_{ct} и R_{ads} , добијени резултати јасно указују на већу брзину реакције у случају Ni/C електрокатализатора. Ово, у комбинацији са вишим вредностима C_{dl} , недвосмислено показује најбоље електрокаталитичке перформансе Ni/C у реакцији издвајања водоника. Ови закључци су у складу са резултатима поларизационих кривих (**слика 5.5.а**).

5.1.4. Реакција издвајања кисеоника електрокатализатора Ni/C и Pt/C

Активност Pt/C и Ni/C електрокатализатора за реакцију издвајања кисеоника испитивана је у 8 М КОН, што је приказано на **слици 5.6.а**. Уочљива је разлика у активности ова два електрокатализатора за издвајање кисеоника. Наиме, Pt/C обезбеђује већу густину струје од Ni/C под истим условима. Густина струје достиже 10 mA cm⁻² при потенцијалу од 1,67 V у случају Pt/C, док Ni/C не достиже густину струје од 10 mA cm⁻² у испитиваном опсегу потенцијала. Тафелов нагиб је процењен на 129 mV dec⁻¹ за Pt/C, док је за Ni/C утврђена нешто већа вредност од 131 mV dec⁻¹.



Слика 5.6. (а) Поларизационе криве Pt/C и Ni/C на 5 mV s^{-1} , са одговарајућим Тафеловим дијаграмима у уметку. (б) Најквистови и (в) Бодеоу дијаграми који одговарају реакцији издвајања кисеоника за Pt/C и Ni/C на 1,7 V. Еквивалентна кола која су коришћена за анализу импедансних спектра за Ni/C (г) и Pt/C (д). Сва мерења су урађена у 8 М КОН на 25 °C.

У **табели 5.3.** приказане су перформансе различитих електрокатализатора на бази Pt и Ni за реакцију издвајања кисеоника у алкалној средини. Овде синтетисани Pt/C показује вредност Тафеловог нагиба нижу од Pt и PtM (где је M=Ni, Fe, Cu) на графенским наноплочицама, које су добијене истовременим и накнадним таложењем [63,64]. Такође, ова вредност је упоредива са вредностима NiSe/CP [65], Ni_{0.85}Se/CPNi [65] и Fe–Ni@C [66], иако је већа од оних за NiSe–

Ni_{0.85}Se/CP [65], Fe–Ni@NC–CNTs [66] и Fe–Ni@NC прах [66]. Ипак, треба напоменути да су ове вредности добијене под различитим експерименталним условима.

Табела 5.3. *Поређење перформанси различитих електрокатализатора на бази Pt и Ni за реакцију издвајања кисеоника у алкалној средини.*

Електрокатализатор	Електролит	b / mV dec ⁻¹	Литература
Pt/C	8 М КОН	129	Ова докторска дисертација
Ni/C	8 М КОН	131	Ова докторска дисертација
NiSe–Ni _{0.85} Se/CP	1 М КОН	98	[65]
Pt/GNPs	0,1 М КОН	478	[63]
PtNi/GNPs (истовремено)	0,1 М КОН	356	[63]
PtFe/GNPs (истовремено)	0,1 М КОН	280	[63]
PtCu/GNPs (истовремено)	0,1 М КОН	490	[63]
sqPtNi/GNPs (секвенцијално)	0,1 М КОН	355	[64]
sqPtFe/GNPs (секвенцијално)	0,1 М КОН	307	[64]
sqPtCo/GNPs (секвенцијално)	0,1 М КОН	454	[64]
NiSe/CP	1 М КОН	138	[65]
Ni _{0.85} Se/CP	1 М КОН	210	[65]
Fe–Ni@C	1 М КОН	178.6	[66]
Fe–Ni@NC–CNTs	1 М КОН	45.47	[66]
Fe–Ni@NC–powder	1 М КОН	56.44	[66]
Ir/C	1 М КОН	43.72	[66]

GNP – графенске наноплочице; CP – карбонски папир; NC – N-допирани угљеник; CNTs – угљеничне нанотубе.

Додатне информације о електрокаталитичкој активности Pt/C и Ni/C електрода за реакцију издвајања кисеоника добијене су помоћу електрохемијске импедансе. Спектре оба електрокатализатора карактеришу две временске константе, што је приказано на **слици 5.6.б,в**. Код Pt/C се максимуми фазног угла уочавају у подручјима високе и средње фреквенције на Боденовом графику, што се манифестује као два јасно дефинисана лука у Најквистовом дијаграму. Ови лукови могу се приписати капацитивном понашању двојног електричног слоја на граници електрода/раствор и адсорпцији интермедијара насталих током реакције издвајања кисеоника [67,68]. Код Ni/C, осим главног максимума фазног угла на средњим фреквенцијама Боденовог дијаграма, односно лука у Најквистовом дијаграму који одговара капацитивном понашању двојног електричног слоја, може се приметити „реп“ у нискофреквентном региону који подсећа на Варбургову импедансу (**слика 5.6.б**). Овај „реп“ се приписује доприносу импедансе настале услед дифузије електроактивних врста у раствору.

Анализа спектра је извршена коришћењем еквивалентних кола приказаних на **слици 5.6.г,д**. Означавање импедансних елемената је исто као и за HER, с тим што је за фитовање доприноса импедансе настале због дифузије коришћен елемент означен у колу са W , који представља Варбургову импедансу.. Варбургова импеданса се може описати једначином $Z_w = W_R(i\omega W_T)^{-W_p} \coth(i\omega W_T)^{W_p}$ [69,70], где је W_R дифузиони отпор, $W_T = L^2/D$, L је ефективна дебљина дифузионог слоја, а D је ефективни коефицијент дифузије. Параметар W_p има вредности између 0 и 1, при чему је $p = 0,5$ карактеристичан за једнодимензиону дифузију честица.

Анализа параметара двојног електричног слоја показује да су n_{dl} вредности нешто испод 1 за оба метална/угљенична електрокатализатора (**табела 5.4.**), што указује на понашање двојног електричног слоја слично идеалном кондензатору. С друге стране, W_p вредност од приближно 0,5, добијена за Ni/C, типична је за Варбургову импедансу. Код реакције издвајања кисеоника, оба електрокатализатора показују C_{dl} вредности знатно ниже од оних забележених за реакцију издвајања водоника (**табела 5.2.** и **табела 5.4.**), што указује на мањи број активних места за OER. Ипак, C_{dl} вредност за Ni/C је и даље око 45 пута већа од оне за Pt/C.

Табела 5.4. Параметри реакције издвајања кисеоника на Pt/C и Ni/C катализаторима на 1,7 V, добијени анализом импедансних спектра.

	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{dl} ($S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$)	n_{dl}	C_{dl} ($F \text{ cm}^{-2}$)	R_{ads}/dif ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{ads}/dif ($S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$)	n_{ads}/dif
Pt/C	0,36±0,02	10,5±0,1	(1,43±0,04)·10 ⁻⁶	0,96±0,01	(8,5±0,2)·10 ⁻⁷	4,08±0,04	(5,8±0,4)·10 ⁻⁴	0,94±0,01
	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{dl} ($S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$)	n_{dl}	C_{dl} ($F \text{ cm}^{-2}$)	W_R ($\Omega \text{ cm}^2$)	W_T (s)	W_p
Ni/C	1,40±0,02	59±2	(5,8±0,3)·10 ⁻⁵	0,90±0,02	(3,1±0,2)·10 ⁻⁵	62±8	45±9	0,5±0,6

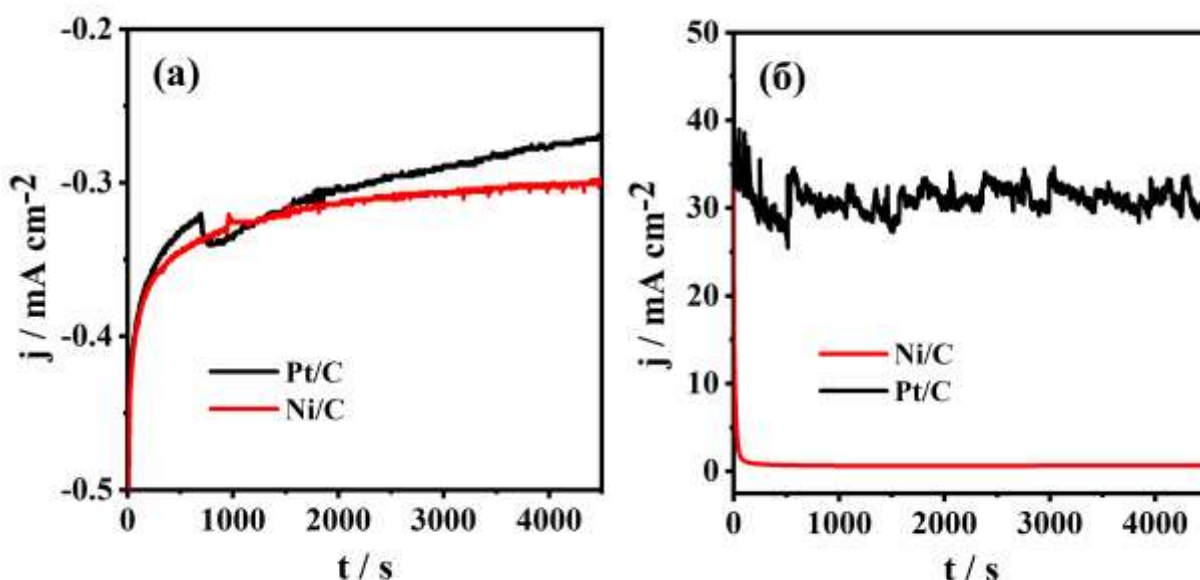
Што се тиче отпора Pt/C у вези са реакцијом издвајања кисеоника, R_{ct} је већи у поређењу са R_{ads} , а то указује да је OER кинетика у овом случају контролисана процесом преноса наелектрисања (**табела 5.4.**). Насупрот томе, анализирајући R_{ct} и W_R вредности за Ni/C, уочава се значајан утицај дифузије електроактивних врста на кинетику реакције издвајања кисеоника. Осим тога, R_{ct} за Ni/C је знатно већи у односу на Pt/C, што је супротно од онога што је уочено код реакције издвајања водоника (**табела 5.2.** и **табела 5.4.**). Ово може бити последица делимичног нарушавања sp^2 уређења и повећања sp^3 -хибридизоване фракције угљеника у опсегу потенцијала у којима се одвија OER, па има за резултат смањењем електричне проводљивости материјала на бази угљеника [60,71,72]. Већа фракција sp^3 , такође, указује на слабије интеракције између адсорбованих хидроксилних радикала. Они су формирани у почетном кораку реакције издвајања кисеоника и површине угљеничног електрокатализатора [72], а што може утицати на перформансе реакције издвајања кисеоника. Овај ефекат је нарочито изражен код Ni/C, имајући у виду његову већу концентрацију угљеника и мањи удео метала у поређењу са Pt/C, а што резултује споријим преносом наелектрисања у случају Ni/C.

Имајући у виду наведено, веће вредности отпора повезане са реакцијом издвајања кисеоника представљају кључни фактор који чини Ni/C мање ефикасним електрокатализатором за OER у односу на Pt/C, за разлику од случаја за HER, упркос већем капацитету двојног електричног слоја уоченом код Ni/C. Овакво понашање указује на то да сва места адсорпције и десорпције јона нису нужно електрокаталитички активна, већ могу бити заокупљена одвијањем нефарадејских процеса. Самим тим C_{dl} није увек поуздана метода за одређивање трендова Фарадајевог активности [73]. Ово наглашава важност свеобухватног разматрања свих доприноса импедансе, како би се тачно процениле стварне

електрокаталитичке перформансе испитиваних материјала. На крају, резултати EIS у вези са OER перформансама метал/угљеник електрокатализатора у потпуности су у складу са онима који су добијени линераном волтаметријом (**слика 5.6.а**).

5.1.5. Испитивање стабилности електрокатализатора Ni/C и Pt/C

Поред кинетичких параметара, добијених линеарном волтаметријом, стабилност електрокатализатора представља још један кључни фактор за процену њихове одрживости у потенцијалним применама у реалним условима. Стабилност Pt/C и Ni/C испитивана је помоћу хроноамперометрије при константном потенцијалу током 4500 s, као што је приказано на **слици 5.7**. Запажено је да ови материјали задржавају своју активност током времена, односно стабилност како у условима реакције издвајања водоника тако и кисеоника. Сматра се да флукуације у густини струје, уочене код Pt/C, посебно изражене у условима погодним за реакцију издвајања кисеоника, настају услед интензивног издвајања O₂ гаса и формирања мехурића, а не због нестабилности материјала.



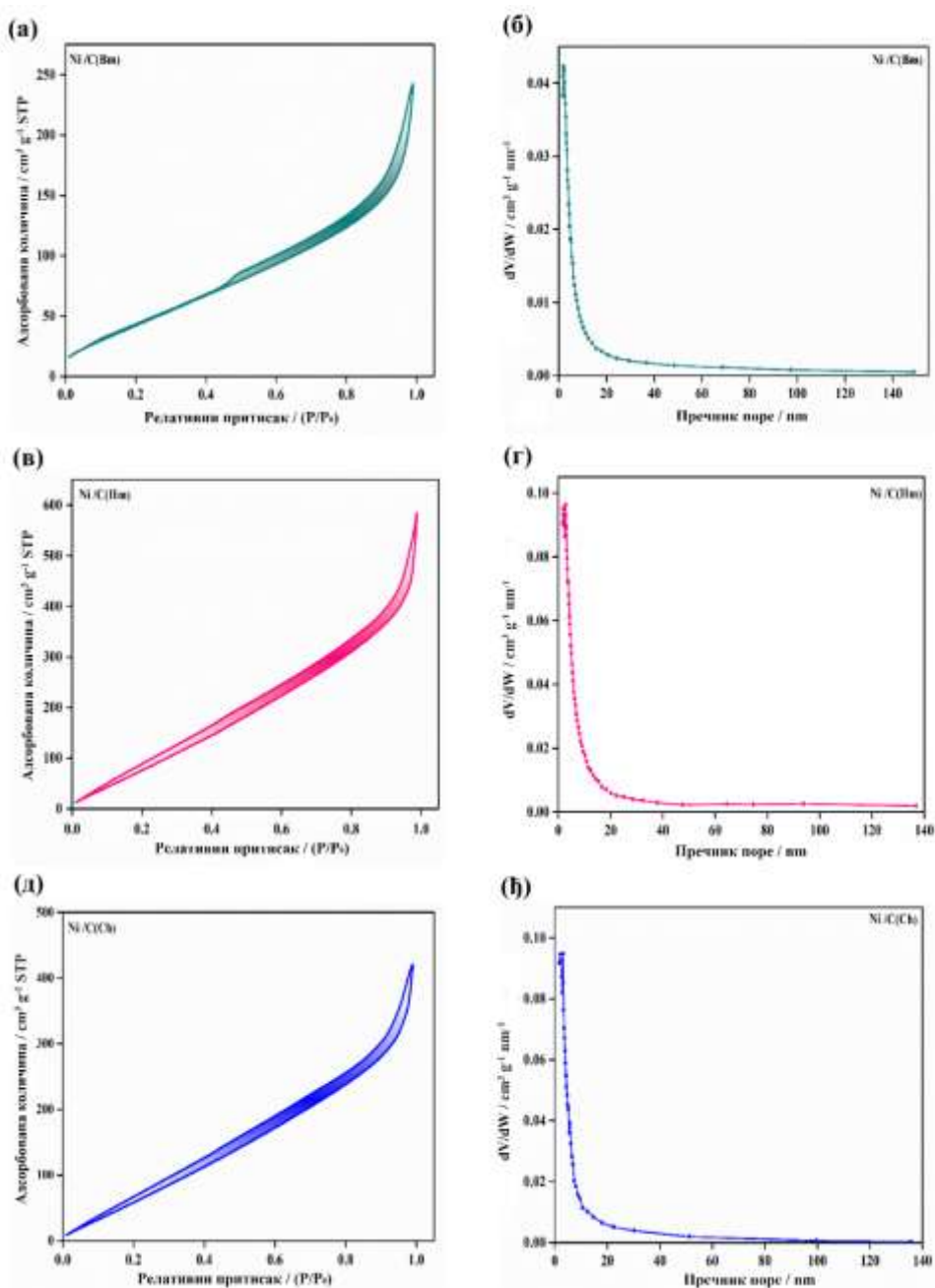
Слика 5.7. Хроноамперометријске криве Pt/C и Ni/C у 8 М KOH под условима (а) издвајање водоника и (б) издвајање кисеоника на 25 °C.

5.2. Електрокатализатори Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)

5.2.1. Карактеризација електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)

Резултати BET анализе електрокатализатора су приказани на **слици 5.8**. Према класификацији IUPAC-а, изотерме адсорпције/десорпције азота код испитиваних узорка припадају типу IV. Основна карактеристика ове врсте изотерме је присуство хистерезе, која указује на капиларну кондензацију у мезопорозним материјалима. На високим вредностима P/P₀, изотерме адсорпције се изравнавају, што сугерише да је процес попуњавања пора завршен. Узорци су формирали хистерезе у распону релативног притиска од 0,2 до 1. За

разлику од осталих узорака, узорак Ni/C(Bm) показао је хистерезе у опсегу релативног притиска од 0,45 до 1. Ова хистереза је слична облику типа 3, што указује на лабаво агломерисане честице у облику листова са уским и издуженим порама, формирајући изотерме са хистерезом типа ХЗ. Десорпциона грана типа ХЗ формира готово вертикални део који одговара затварању хистерезе. Присуство оваквих хистереза указује на карактеристичну мезопорозну структуру. Сходно томе, узорци садрже и слојевите мезопоре и микропоре. На графицима приказаним на **слици 5.8.б,г,ђ**, видно је да се расподела величине пора катализатора креће од 2 до 140 nm, при чему се већина пора налази у опсегу од 0 до 5 nm. Овај распон величина пора потврђује мезопорозну природу узорака. Резултати ВЕТ анализе су сажети у **табели 5.5.**, која показује да катализатор Ni/C(Hm) има највећу површину, док Ni/C(Bm) има најмању површину међу испитиваним узорцима.



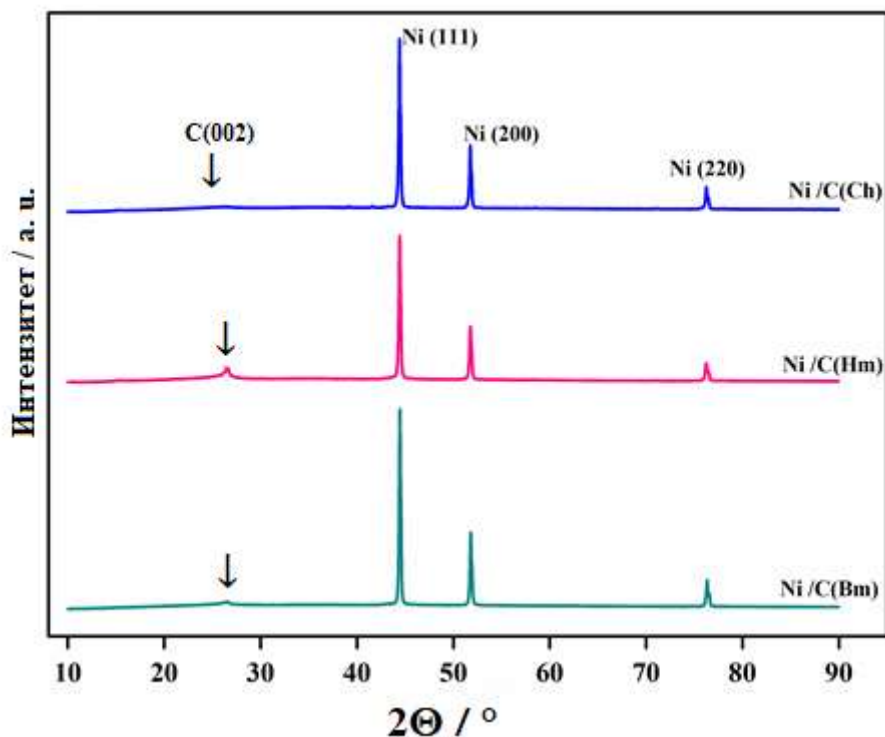
Слика 5.8. Изотерма адсорпције/десорпције азота електрокатализатора (а, в и д) и расподела величине пора (б, г и ђ).

Табела 5.5. Структурна својства електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch).

Узорак	БЕТ површина ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	ВЈН* адсорпциони кумулативни волумен пора ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$)	ВЈН* десорпциони кумулативни волумен пора ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$)	ВЈН* адсорпциона просечна ширина пора (nm)	ВЈН* десорпциона просечна ширина пора (nm)
Ni/C(Bm)	146,20	0,368	0,384	7,14	6,96
Ni/C(Hm)	376,17	0,881	0,862	7,16	6,71
Ni/C(Ch)	291,53	0,626	0,665	6,62	5,72

*ВЈН (енг. Barrett-Joyner-Halenda) је техника која се користи за одређивање величине пора у мезопорозним материјалима.

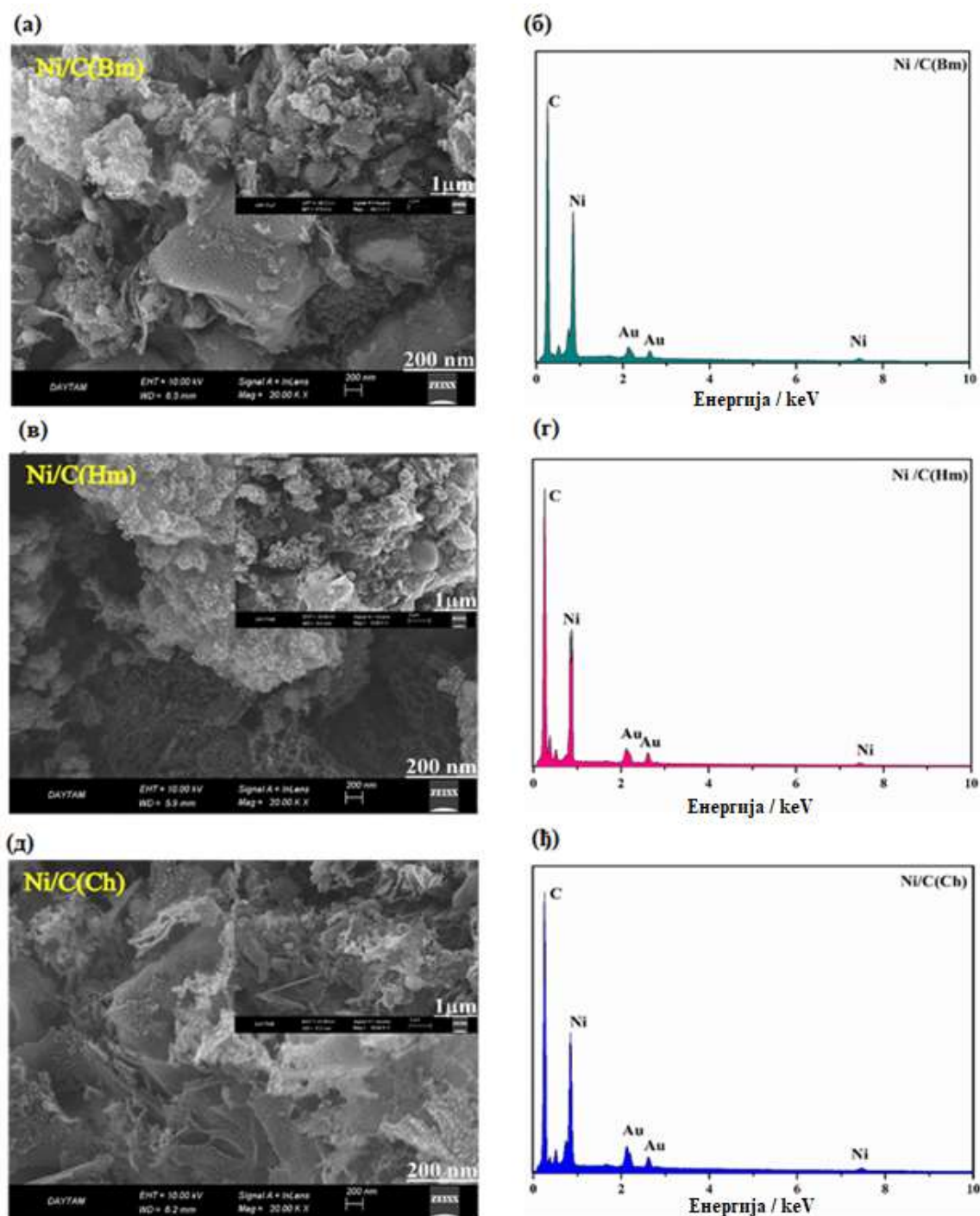
Рендгеноструктурна анализа је урађена како би се утврдила кристална структура узорака. На слици 5.9. су приказани дифрактограми узорака у опсегу од 10° до 90° (2θ). Рефлексија која се примећује код свих узорака на приближно $2\theta = 26,5^\circ$ указује на хексагоналну структуру која припада (002) равни графитног угљеника [74]. На присуство металног никла са површински центрираном (fcc) кубичном структуром указују три карактеристичне рефлексије на 45° , 52° и 76° које одговарају (111), (200) и (222) равнима, редом [75]. Уске и оштре рефлексије метала Ni указују на кристалну структуру.



Слика 5.9. Дифрактограми синтетисаних електрокатализатора Ni/C(Ch), Ni/C(Hm) и Ni/C(Bm).

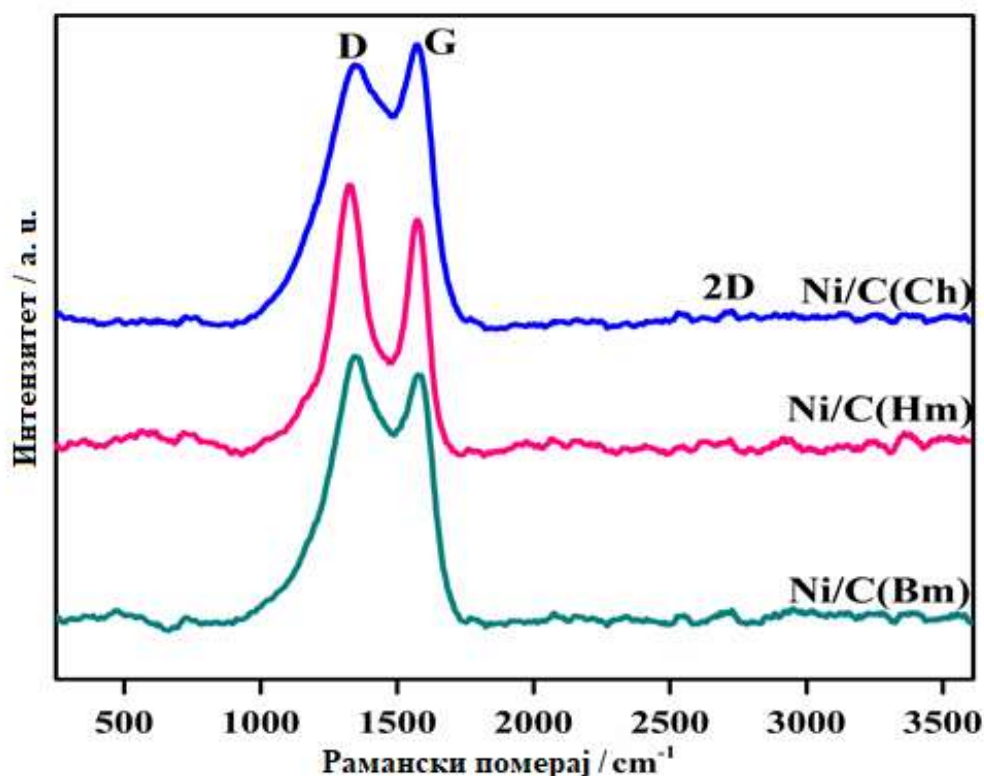
SEM анализа пружа информације о морфологији синтетисаних структура. Пратећа EDS анализа даје детаљне информације о присуству и концентрацији елемената на одређеним

тачкама узорка. Резултати SEM-EDS анализе приказани су на **слици 5.10**. SEM слике откривају присуство наночестица у узорцима. Преглед слика показује структуре различитих тонова, белих и сивих, као и присуство наночестичних структура. Присуство белих региона указује на наночестице никла, док сиви региони указују на угљеничне структуре. Светли тон је резултат чињенице да атоми никла емитују више секундарних електрона у поређењу са атомима угљеника [74]. Површинска анализа показује равномерну дистрибуцију никла унутар угљеничног материјала, а уочава се и шупља структура угљеничних форми. Елементи идентификовани у EDS спектрима потврђују састав структуре.



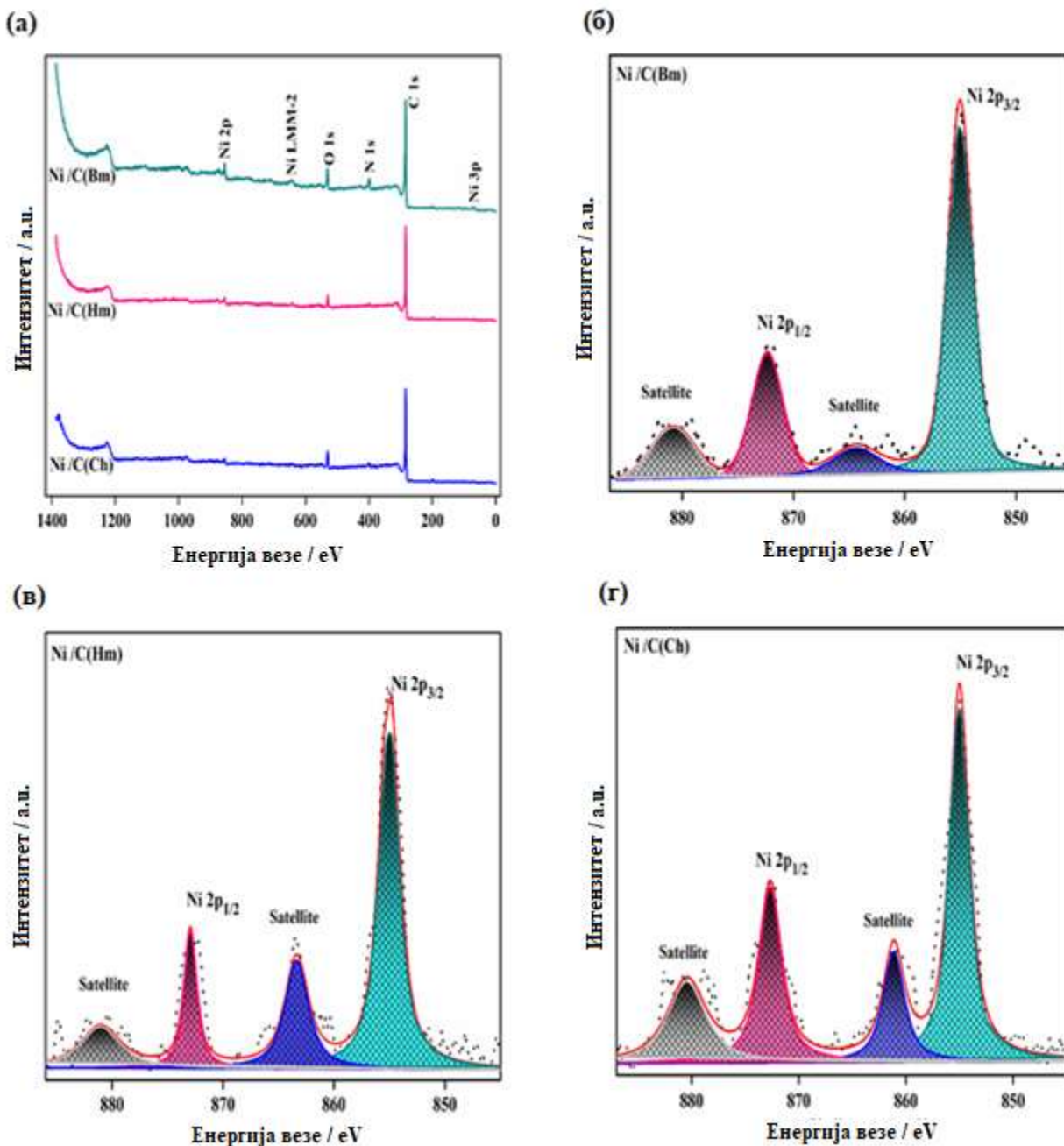
Слика 5.10. SEM слике и EDS анализа Ni/C(Bm)(a,b), Ni/C(Hm)(b,z) и Ni/C(Ch)(d,h).

Резултати раманске спектроскопије катализатора приказани су на **слици 5.11**. Спектри показују две карактеристичне траке на 1350 cm^{-1} и 1580 cm^{-1} , које одговарају D и G траци, редом. Слаба трака на око 2700 cm^{-1} означава 2D траку [76]. Односи I_D/I_G за катализаторе су следећи: за Ni/C(Bm) однос износи 1,05, за Ni/C(Hm) 1,14, и за Ni/C(Ch) 0,94. Највећу вредност односа I_D/I_G има Ni/C(Hm). Ови резултати указују на повећано присуство планарних дефеката и мање уређене структуре угљеника у узорку C(Hm). Густина и природа ових локалних дефеката, утврђених раманском спектроскопијом, значајно доприносе побољшању активности катализатора кроз формирање већег броја електрохемијски активних центара [77].



Слика 5.11. Рамански спектри синтетисаних електрокатализатора Ni/C(Ch), Ni/C(Hm) и Ni/C(Bm).

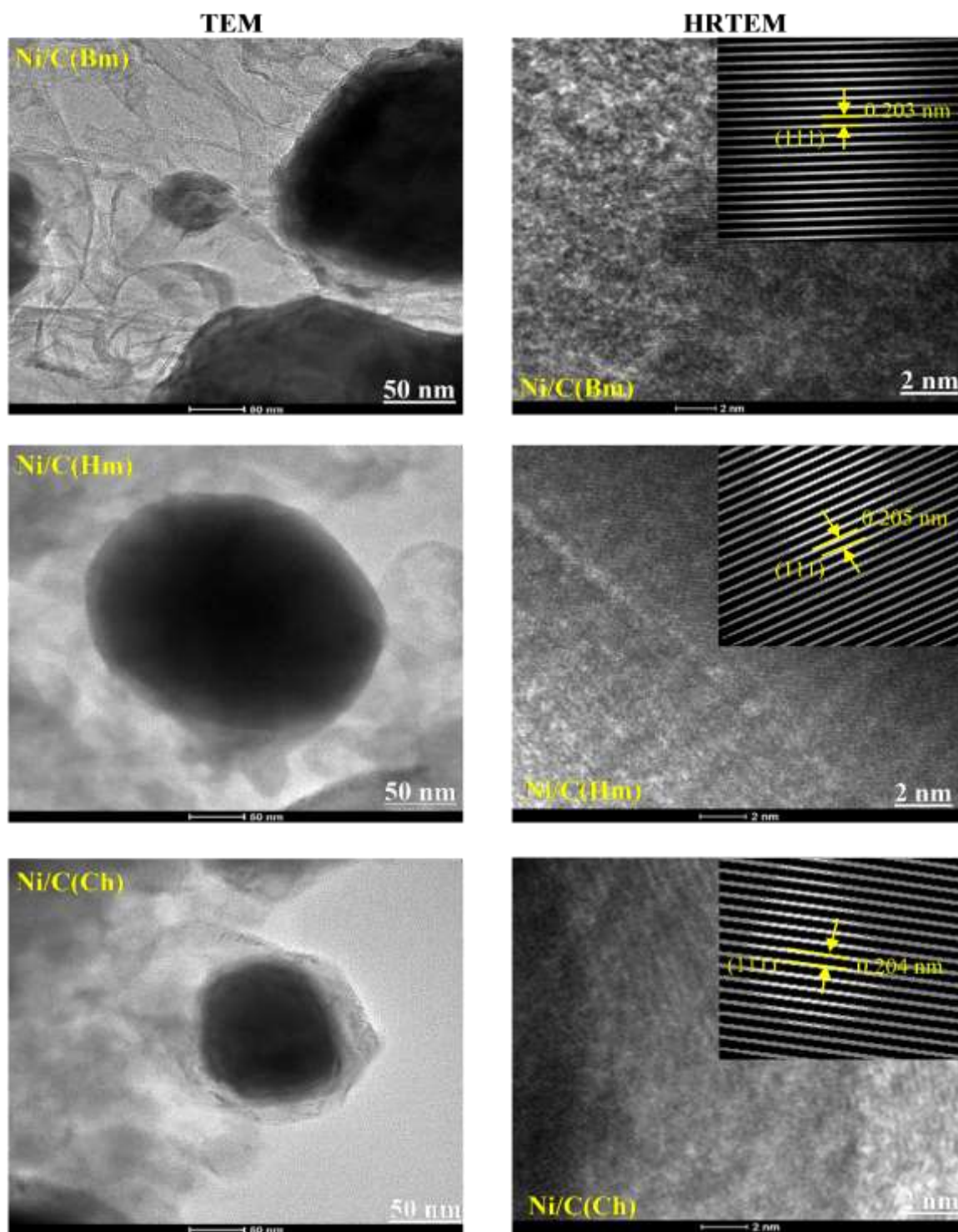
Општи XPS спектри, приказани на **слици 5.12.а**, коришћени су за утврђивање елементарног састава синтетисаних електрокатализатора и хемијских веза. У спектру су уочени елементи C, H, O и Ni. Такође, слаб пик Ni-LMM2 примећен у спектрима одговара LMM Auger транзицији чистог никла [78].



Слика 5.12. XPS спектри: а) комплетан спектар, б) спектри високе резолуције Ni 2p за Ni/C(Bm), в) Ni/C(Hm), и г) Ni/C(Ch).

Добијени резултати су у складу са другим анализама и потврђују успешну синтезу узорака. Поред овога, током анализе је детектовано присуство кисеоника и азота услед физичке адсорпције на свим електрокатализаторима. Слика 5.12.(б-г) приказује XPS спектре високе резолуције за Ni 2p. Спектар за Ni 2p обухвата четири карактеристична пика, смештена на 855,3, 861,2, 873,5 и 879,9 eV. У овим спектрима, пикови на 855,3 и 873,5 eV приписани су Ni^{2+} 2p_{3/2} и Ni^{2+} 2p_{1/2}, редом. Пикови на око 861,2 eV и 879,9 eV представљају два сателитска пика на високоенергетској страни везивања Ni^{2+} 2p_{3/2} и Ni^{2+} 2p_{1/2}. Резултати указују на присуство никл јона у форми Ni^{2+} . Главни пик на 855,7 eV повезује се са формирањем структуре Ni/C [75,79].

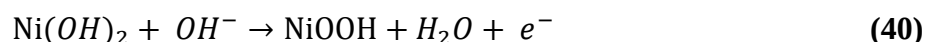
Хомогена расподела метала на носећем материјалу (носачу) игра кључну улогу у побољшању перформанси електрокатализатора [80]. Због тога је ТЕМ анализа урађена како би се проценила дистрибуција метала на угљеничном материјалу, а резултати су приказани на **слици 5.13**. Приликом прегледа слика, уочено је да су сферичне металне наночестице равномерно распоређене на угљеничном материјалу код свих електрокатализатора. Поред тога, подаци о структурним решеткама узорака су добијени коришћењем софтвера ImageJ у комбинацији са HRTEM сликама (**слика 5.13.**). Растојање решетке (d -размак) између честица, израчунато помоћу овог софтвера је послужило као индикатор кристалне структуре решетке (hkl равни), што је и приказано на уметнутим сликама. Размаци између узорака се крећу у распону од 0,203 до 0,205 nm. Ове вредности су у складу са (111) равнима кристала Ni, које указују на карактеристичну површински центрирану кубичну (fcc) структуру [81]. Поред тога, сви узорци су показали доследност у погледу идентичне кристалне структуре.



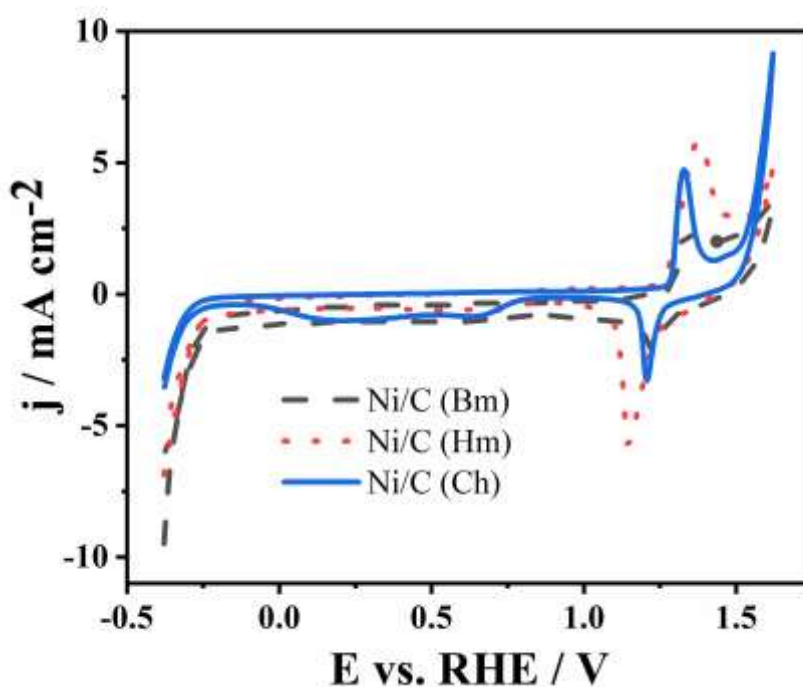
Слика 5.13. TEM и HRTEM слике синтетисаних електрокатализатора Ni/C(Ch), Ni/C(Hm) и Ni/C(Bm).

5.2.2. Електрохемијска карактеризација и капацитет двојног електричног слоја електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)

Редокс понашање три материјала испитано је цикличном волтаметријом у 8 М КОН, при чему су цикловолтамограми приказани на **слици 5.14**. Према литератури, у алкалним растворима може се очекивати неколико анодних процеса: формирање никл-оксида (NiO) (**једначина (38)**) или никл-хидроксида (Ni(OH)₂) (**једначина (39)**), након чега следи трансформација α- у β-Ni(OH)₂, а затим прелазак β-Ni(OH)₂ у никл-оксихидроксид (NiOOH) (**једначина (40)**) [82–84].

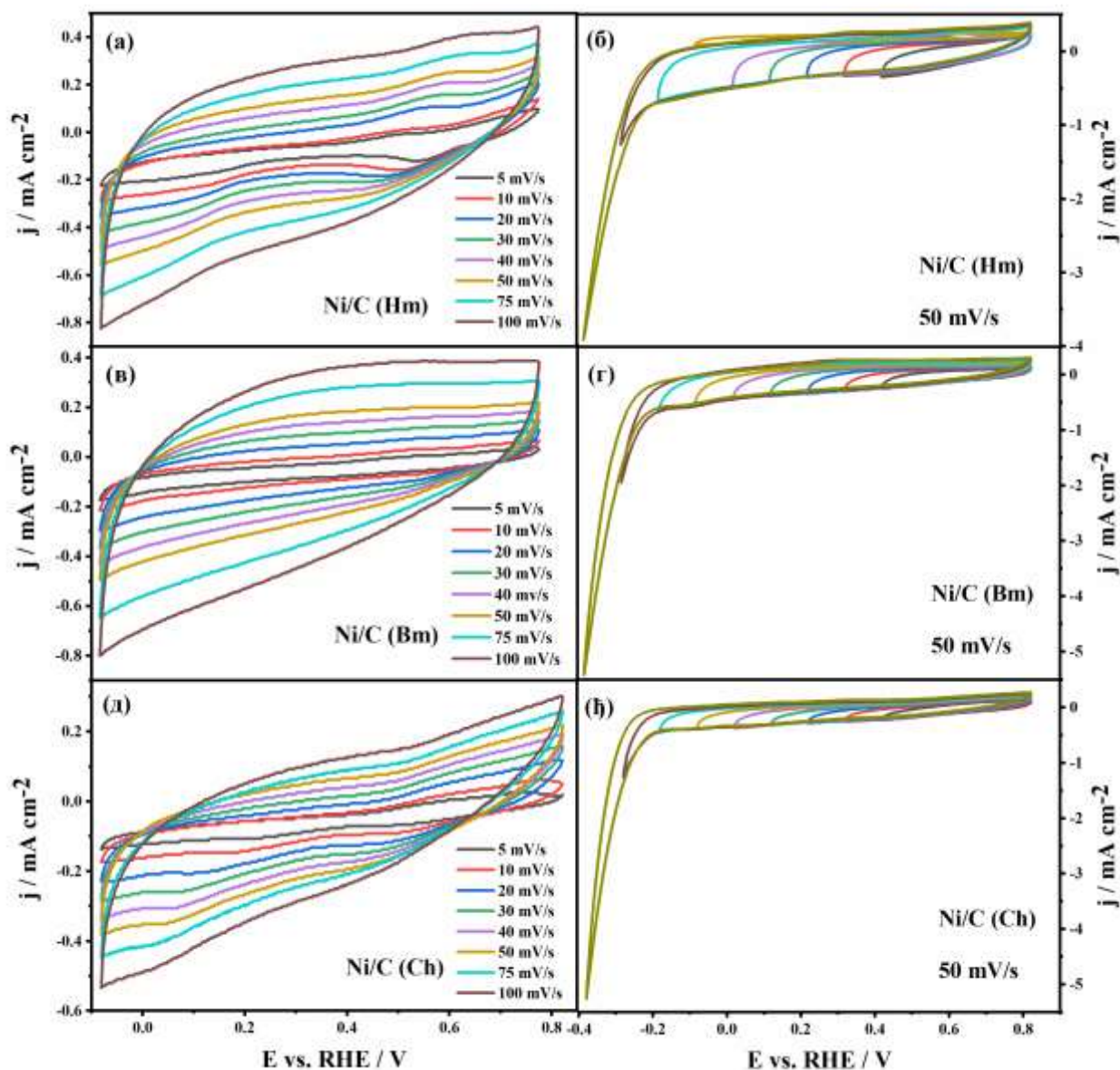


Током анодне поларизације је за сва три материјала примећен изражени оксидациони пик на око 1,33-1,36 V. Током катодне поларизације је примећен пик редукције Ni³⁺ у Ni²⁺ на око 1,14–1,2 V.



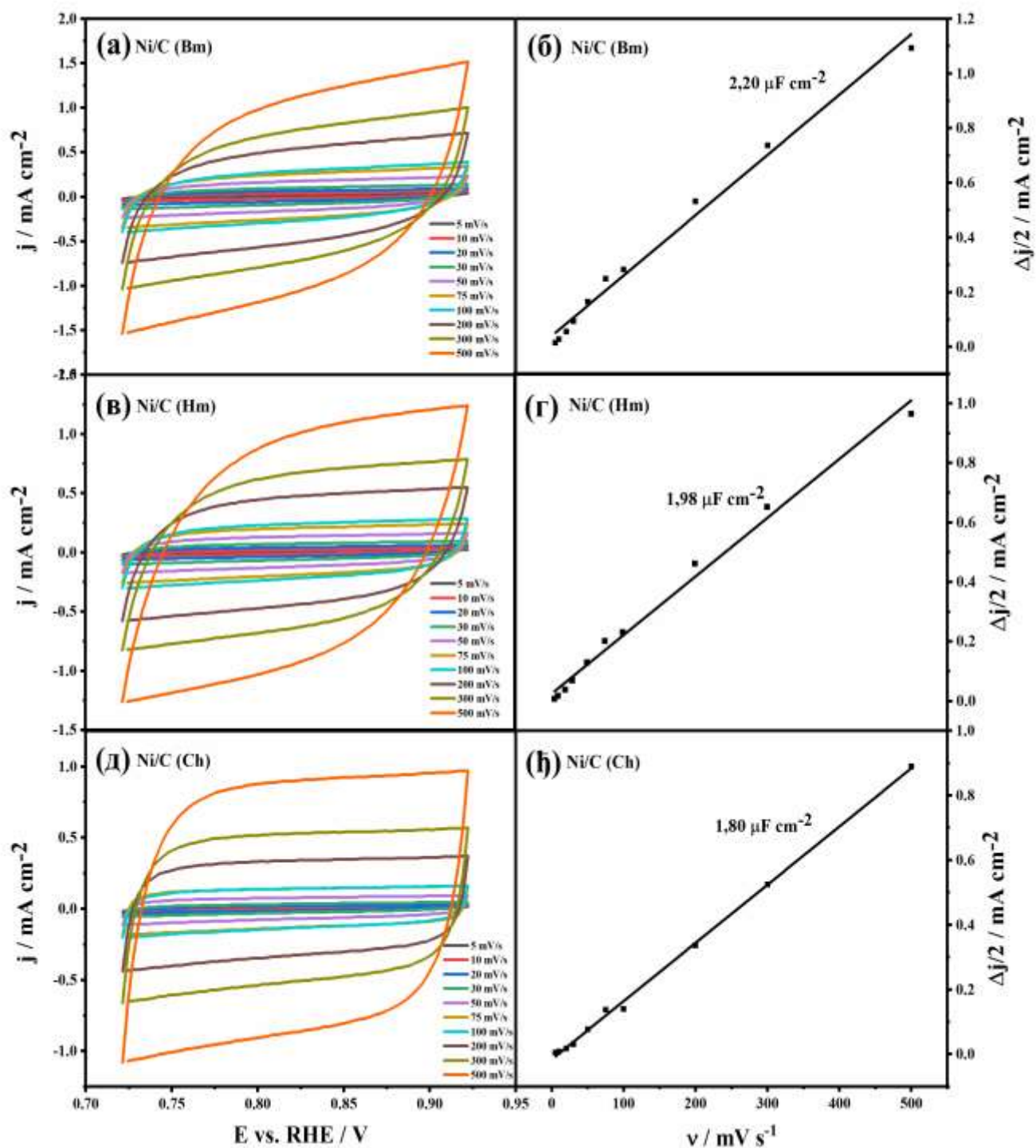
Слика 5.14. Цикловолтамограми Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch) у 8 М КОН на 25 mV s⁻¹ и 25 °C.

Додатна волтаметријска испитивања изведена су како би се испитала способност складиштења наелектрисања код три електрокатализатора у алкалној средини. Способност складиштења наелектрисања анализирана је у области потенцијала од -0,07 V до 0,82 V. **Слика 5.15. а,в,д** приказује резултате за сва три електрокатализатора, где је потврђена стабилност капацитивних перформанси, уз очуван облик цикличних волтамограма независно од брзине промене потенцијала.



Слика 5.15. Циклични волтамограми електрокатализатора Ni/C (Hm), Ni/C (Bm) и Ni/C (Ch) у 8 М КОН на 25 °С (а), (в), (д) при различитим брзинама промене потенцијала и (б), (е), (ђ) при различитим катодним граничним потенцијалима на 50 mV s⁻¹.

Након тога, ради одређивања капацитета двојног електричног слоја C_{dl} , снимљени су цикловолтамограми за сва три материјала у 8 М КОН у близини потенцијала отвореног кола, односно у нефарадејском региону при различитим брзинама поларизације радне електроде (слика 5.16.а,в,д). Капацитет двојног електричног слоја је директно сразмеран електрохемијски активној површини материјала и броју активних центара. C_{dl} се израчунава на основу графика у којем је представљен нагиб $\Delta j/2$ у зависности од v (брзина промене потенцијала). Вредност Δj представља половину разлике између анодне и катодне густине струје на одређеном потенцијалу. Највећу вредност капацитета двојног електричног слоја од 2,2 $\mu F cm^{-2}$ је показао електрокатализатор Ni/C(Bm), док су за Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch) добијене вредности од 1,9 $\mu F cm^{-2}$ и 1,8 $\mu F cm^{-2}$, редом.

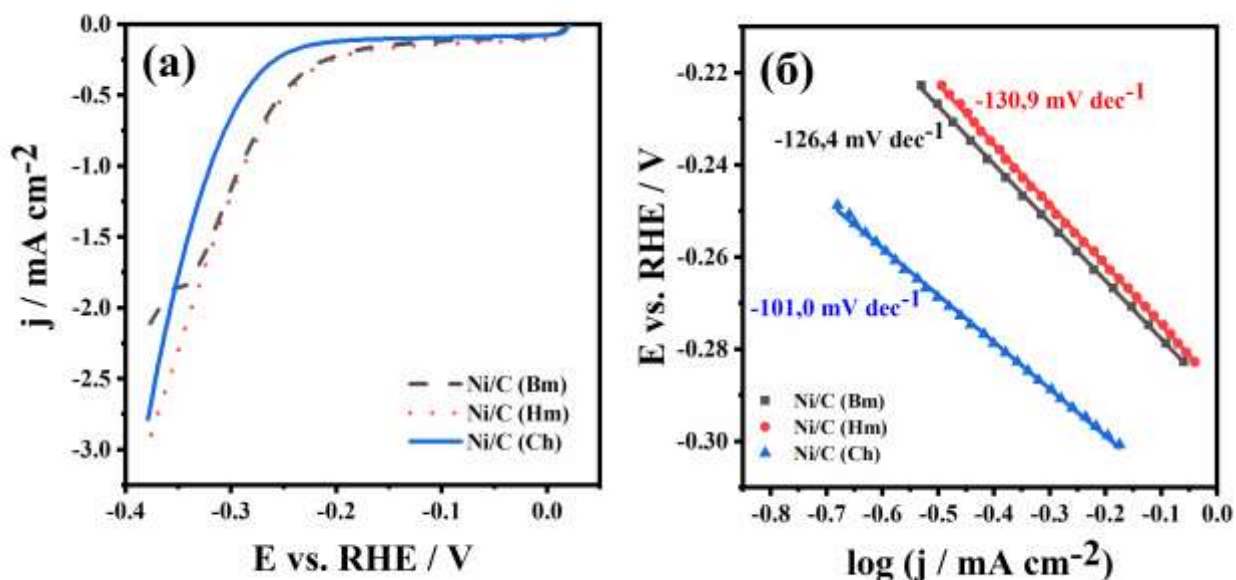


Слика 5.16. Испитивање капацитета двојног електричног слоја за Ni/C (Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch). Цикловолтамограми при различитим брзинама поларизације радне електроде у околини потенцијала отвореног кола (а,в,д) и графички приказ зависности $\Delta j/2 = f(v)$ (б,г,е).

5.2.3. Реакција издвајања водоника електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)

Поларизационе криве за три испитивана електрокатализатора су такође забележене под условима катодне (HER) поларизације у 8 М КОН, приказане на **слици 5.17.а**. Анализа активности Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch) за реакцију издвајања водоника показала је веће густине струје код Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch), него код Ni/C(Bm) приказано на **слици 5.17.а**. Утврђено је да су почетни потенцијали (E_{onset}) за Ni/C(Bm) (-0,295 V) и Ni/C(Hm) (-0,289 V) за око 26 и 32 mV мање негативни, редом, у поређењу са Ni/C(Ch) (-0,321 V). Густине струје за Ni/C(Ch) и Ni/C(Hm) биле су нешто веће у поређењу са Ni/C(Bm).

Тафелова анализа поларизационих кривих на 25 °C (**слика 5.17.б**) показала је Тафелове нагибе од -101 -126,4 и -130,9 mV dec⁻¹ за Ni/C(Ch), Ni/C(Bm) и Ni/C(Hm), редом. Ове вредности указују на HER механизам.

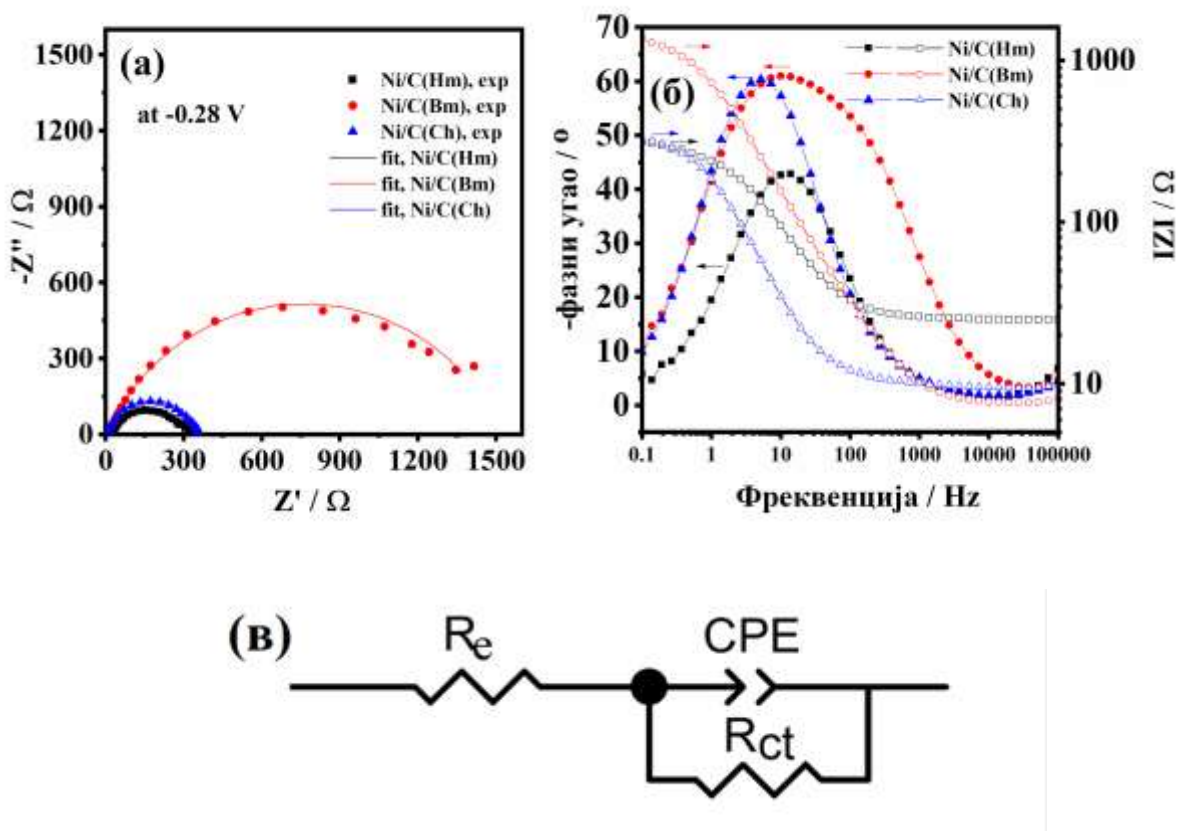


Слика 5.17. HER криве поларизације за Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch) (а) и одговарајуће Тафелове праве (б). Сва мерења су урађена у 8 М КОН на 25 °C.

За детаљни увид у кинетику реакције издвајање водоника на испитиваним композитним електроодним материјалима, добијеним из јонских течности, коришћена је електрохемијска импедансна спектроскопија при потенцијалу од -0,28 V. Како је приказано на **слици 5.18.**, Бодеоу дијаграми свих материјала откривају један максимум фазног угла у региону средњих до ниских фреквенција. Овај максимум се може повезати са капацитивним понашањем двојног електричног слоја и кинетиком преноса наелектрисања. Међутим, знатно шири пик фазног угла код Ni/C(Bm), у поређењу са осталим испитиваним материјалима, указује да пренос масе може делимично утицати на кинетику процеса у овом случају, иако његов допринос укупној кинетици можда није посебно изражен.

Еквивалентно коло коришћено за анализу импедансног спектра састоји се од једног R-CPE пара, као што је приказано на **слици 5.18.в**. У овом колу, R_e представља отпор електролита, R_{ct} је отпор преносу наелектрисања, а елемент са константном фазом CPE замењује идеалну капацитивност, како би описао неидеално капацитивно понашање двојног

електричног слоја, настало услед површинских нехомогености [57]. CPE је описан помоћу два параметра, Q и n . [58,59].



Слика 5.18. Импедансни спектри за реакцију издвајања водоника на испитиваним електродама: Најквист (а) и Бодје дијаграми (б). Еквивалентно коло које је коришћено за анализу импедансног спектра за све материјале (в).

Отпор електролита показује вредности карактеристичне за коришћени електролит, али је за узорке са бољим електрокаталитичким перформанса забележена већа вредност R_e , што се може приписати негативном утицају мехурића гаса на проводљивост електролита [85] (табела 5.6.).

Табела 5.6. Параметри за реакцију издвајања водоника на испитиваним катализаторима Ni/C, добијени анализом импедансних спектра.

	$R_e (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$	$Q (S \cdot s^n)$	n	$C_{dl} (F)$
Ni/C(Hm)	$24,9 \pm 0,6$	284 ± 3	$(4,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$0,78 \pm 0,01$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
Ni/C(Bm)	$7,5 \pm 0,1$	1510 ± 20	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$0,76 \pm 0,01$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
Ni/C(Ch)	$9,8 \pm 0,1$	341 ± 3	$(8,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$0,86 \pm 0,01$	$(7,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$

Процењене вредности капацитета двојног електричног слоја за различите узорке су сличне и износе око 10^{-4} F, како је приказано у табели 5.6. Међутим, нешто нижа вредност C_{dl} за Ni/C(Bm) у поређењу са осталим узорцима, указује на благо смањен број површински активних места у овом случају. Овај резултат је у складу са најмањом специфичном

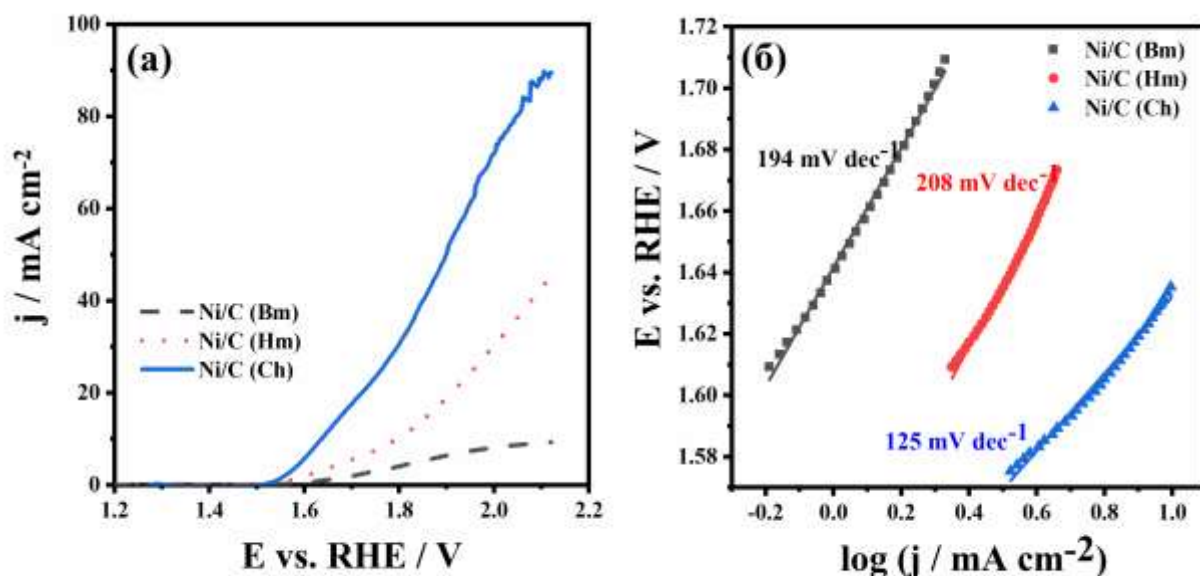
површином Ni/C(Bm) међу анализираним узорцима, што је потврђено ВЕТ анализом (**табела 5.5.**). Поред тога, разлике у n параметру за Ni/C(Ch) ($\sim 0,86$) у односу на вредности за друга два електродна материјала (0,76–0,78), приказане у **табели 5.6.**, могу се приписати облику његових агрегата, који се благо разликује од оних код Ni/C(Hm) и Ni/C(Bm), како је илустровано на SEM сликама (**слика 5.10.**).

На крају, анализирајући вредности R_{ct} , које одражавају електрокаталитичке перформансе за HER код испитиваних материјала, уочен је тренд R_{ct} у следећем редоследу: $R_{ct}(\text{Ni/C(Hm)}) < R_{ct}(\text{Ni/C(Ch)}) < R_{ct}(\text{Ni/C(Bm)})$, како је приказано у **табели 5.6.** Овај тренд указује на то да је кинетика преноса наелектрисања најбржа за узорак Ni/C(Hm), а најспорија за Ni/C(Bm). Различити фактори повезани са материјалом електроде, укључујући хемијски и фазни састав, присуство дефеката, морфологију и микроструктуру, значајно утичу на кинетику преноса наелектрисања [77,86,87]. Уочене електрокаталитичке перформансе представљају кумулативни ефекат свих ових фактора. У нашем случају, нижа вредност R_{ct} за Ni/C(Hm) у поређењу са осталим узорцима, може се у великој мери приписати најповољнијем односу између sp^2 и sp^3 везаних атома угљеника [61,62], што је потврђено највишим I_D/I_G односом у раманским спектрима (**слика 5.11.**). Овај олакшани пренос наелектрисања кроз границу електрода/електролит, заједно са већом специфичном површином, позиционира узорак Ni/C(Hm) као најперспективнији електрокатализатор за HER међу испитиваним материјалима.

5.2.4. Реакција издвајања кисеоника електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)

Испитивање каталитичких особина синтетисаних електрокатализатора за реакцију издвајања кисеоника приказано је на **слици 5.19.** На **слици 5.19.a** приказане су поларизационе криве испитиваних електрокатализатора, док су на **слици 5.19.b** приказани резултати Тафелове анализе. Поређењем поларизационих кривих, може се видети да реакција издвајања кисеоника најраније почиње код електрокатализатора Ni/C(Ch) и који има потенцијал почетка реакције (E_{onset}) 1,54 V. Потенцијал почетка реакције за Ni/C(Hm) је веома сличан и износи 1,57 V, док је највећу вредност потенцијала почетка реакције дао електрокатализатор Ni/C(Bm), а која износи 1,64 V. Упоредивани су и наднапони, η_{10} , на којима је достигнута густина струје од 10 mA cm^{-2} . Најмању вредност наднапона достиже Ni/C (Ch), а која износи 400 mV, за електрокатализатор Ni/C(Hm) износи 560 mV, док електрокатализатор Ni/C(Bm) не достиже густину струје од 10 mA cm^{-2} (**слика 5.19.a**).

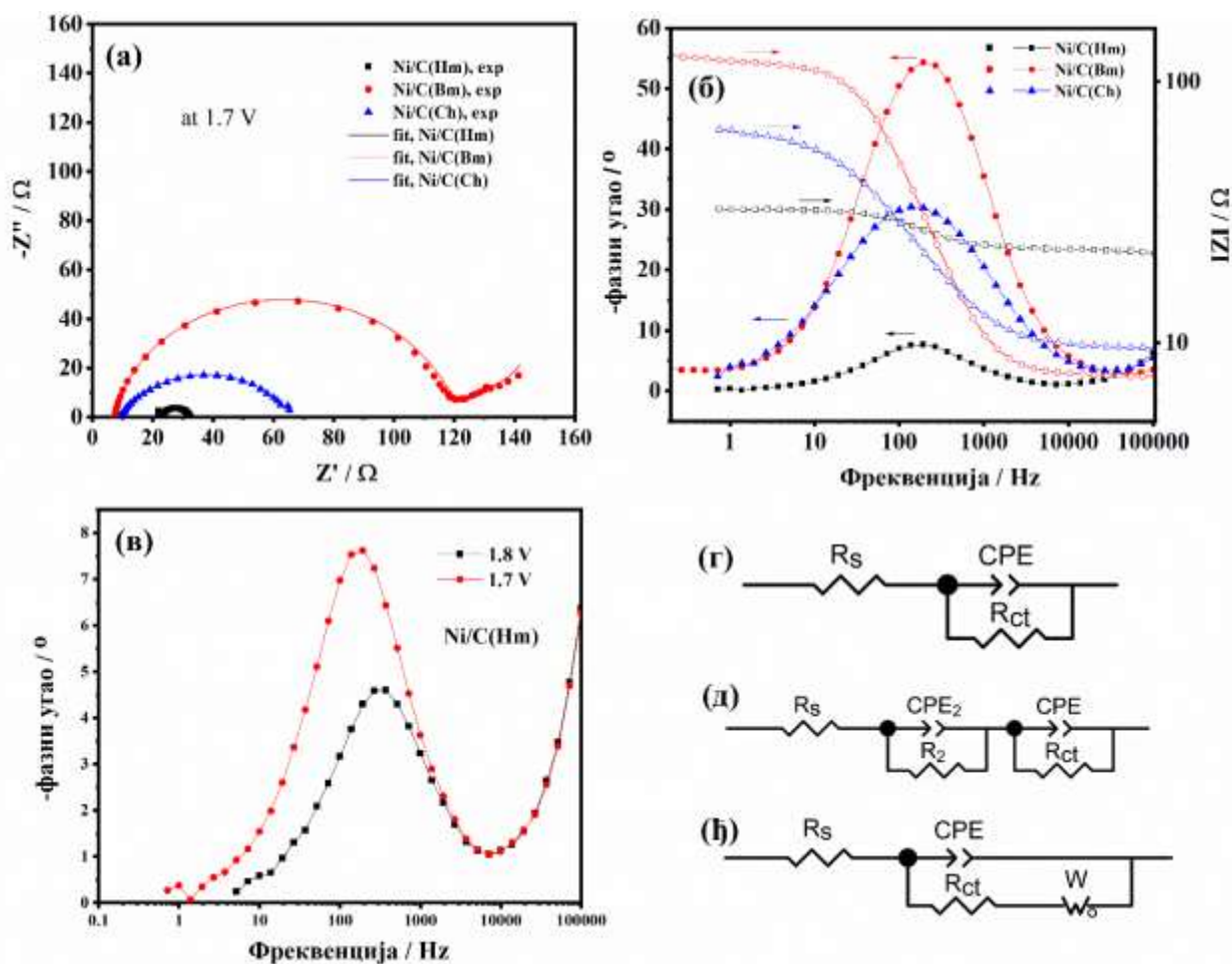
Највећа вредност густине струје при наднапону од 400 mV, j_{400} , достигнута је са Ni/C(Ch) електрокатализатором и износи $10,36 \text{ mA cm}^{-2}$, док је са Ni/C(Hm) и Ni/C(Bm) достигнута густина струје од 3,32 и $1,01 \text{ mA cm}^{-2}$, при истом наднапону, редом (**слика 5.19.a**).



Слика 5.19. OER криве поларизације за Ni/C (Bm), Ni/C (Hm) и Ni/C (Ch) (a) и одговарајућим Тафеловим правима (б). Сва мерења су урађена у 8 M KOH на 25 °C.

Тафелов нагиб, b , добијен је Тафеловом анализом поларизационих кривих испитиваних електрокатализатора. **Слика 5.19.б** приказује Тафелове праве три електрокатализатора за OER. Најмања вредност Тафеловог нагиба добијена је за Ni/C(Ch) и износи 125 mV dec^{-1} . За електрокатализаторе Ni/C(Bm) и Ni/C(Hm), вредност параметра b износи 194 mV dec^{-1} и 208 mV dec^{-1} , редом. Мања вредност Тафеловог нагиба доприноси бржој кинетици посматране реакције.

Импедансна мерења реакције издвајања кисеоника на испитиваним електродама је извршена снимањем спектра импедансе на потенцијалу од 1,7 V. На Бодевим дијаграмима, пик главног фазног угла је примећен на средњим фреквенцијама (**слика 5.20.б**), што одражава капацитивно понашање двојног електричног слоја. Права линија која се јавља у области ниских фреквенција Најквистовог дијаграма, Ni/C(Bm) одговара Варбурговој импеданси (**слика 5.20.а**), која представља допринос дифузије електроактивних врста у електролиту укупној импеданси процеса. Поред тога, код Ni/C(Hm) узорка уочава се додатна временска константа у високофреквентном делу импедансног спектра, са максимумом фазног угла упоредивим са оним на средњим фреквенцијама (**слика 5.20.в.**). Да би се разјаснило порекло овог феномена, импедансни спектар за Ni/C(Hm) снимљен је и на вишем потенцијалу од 1,8 V. С обзиром да одзив импедансе у овом фреквентном опсегу остаје непромењен са променом потенцијала (**слика 5.20.в**), овај допринос импедансном спектру се може приписати утицају микро структуре материјала, укључујући порозност електрокатализатора.



Слика 5.20. Импедансни спектри за реакцију издвајања кисеоника на испитиваним електродама: Најквист (а) и Боде дијаграми (б); OER дијаграми фазног угла Ni/C(Hm) снимљених при различитим потенцијалима (в). Еквивалентна кола која су коришћена за анализу импедансног спектра, која одговарају реакцији издвајања кисеоника за Ni/C(Ch) (г), Ni/C(Hm) (д) и Ni/C(Bm) (е).

Сходно наведеним чињеницама, импедансни спектри су анализирани коришћењем еквивалентних кола приказаних на **слици 5.20.г,д,е**. Ознаке елемената и параметара импедансе у овим колима задржавају исто значење као и оне које су коришћене за HER (**слика 5.18.в**). Међутим, додатни елементи, као што су CPE₂ и R₂, као и Варбургова импеданса (W), приказани на **сликама 5.20.д,е**, односе се на факторе повезане са микроструктуром Ni/C(Hm) електроде и ефектима дифузије, редом.

Што се тиче параметара импедансе двојног електричног слоја, слично као у случају HER процеса, најниже и највише вредности C_{dl} примећене су за Ni/C(Bm) и Ni/C(Hm), редом, што се може приписати најмањој и највећој специфичној површини ових узорака, као што је показано у **табели 5.5.**, као и одговарајућем броју површински активних места. Поред тога, због одређених разлика у морфологији, укључујући облик агрегата (**слика 5.10.**), параметар n показује варијације, где Ni/C(Ch) (~0,70) одступа од вредности за Ni/C(Hm) и Ni/C(Bm) (0,84–0,90), као што је наведено у **табели 5.7**.

Анализирајући допринос импедансе који произлазе из дифузије електроактивних врста у електролиту (Ni/C(Bm)) и микроструктуре електроде (Ni/C(Hm)), изражене кроз параметре W_R

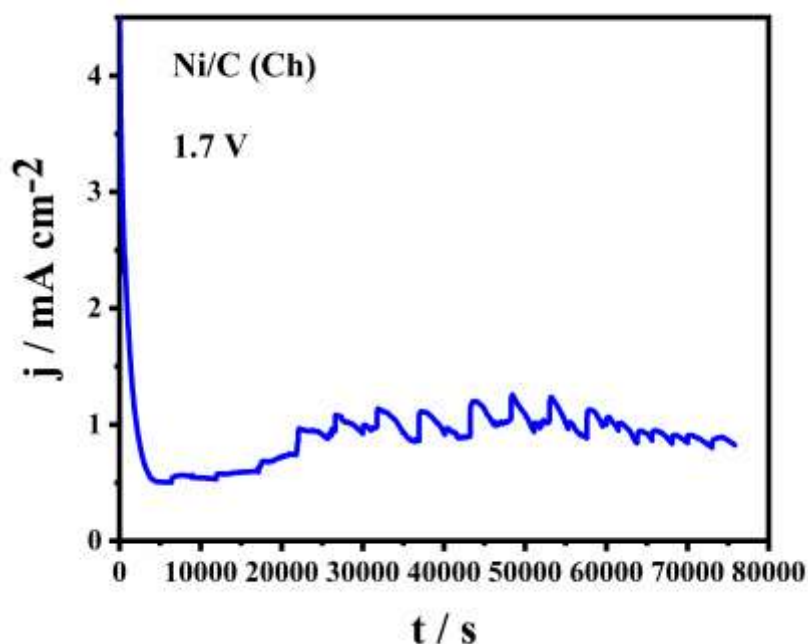
и R_2 (табела 5.7.), закључује се да ови фактори значајно утичу на кинетику реакције издвајања кисеоника за Ni/C(Bm) и Ni/C(Hm), уз већ присутни допринос преноса наелектрисања. Ипак, вредности R_{ct} показују исти тренд као код реакције издвајања водоника (табела 5.6.). Разматрајући укупан отпор који утиче на OER процес, као и импедансне параметре повезане са активном површином, Ni/C(Bm) показује слабије перформансе у поређењу са другим испитиваним узорцима, док Ni/C(Hm) испољава најбоље карактеристике као OER електрокатализатор.

Табела 5.7. Параметри EIS за реакцију издвајања кисеоника на испитиваним материјалима Ni/C електрода.

	R_e (Ω)	R_{ct} (Ω)	Q ($S s^n$) $\cdot 10^{-4}$	n	C_{dl} (F) $\cdot 10^{-4}$	$R_2(\Omega)/W_R(\Omega)$	Q_2 ($S s^n$)/ W_T (s)	n_2/W_P
Ni/C(Hm) (1,7 V)	13 $\pm$ 2	9,6 $\pm$ 0,1	3,4 $\pm$ 0,2	0,84 $\pm$ 0,01	1,1 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 2,0	(1,5 $\pm$ 0,4) $\cdot 10^{-7}$	0,91 $\pm$ 0,02
Ni/C(Hm) (1,8 V)	15 $\pm$ 1	5,4 $\pm$ 0,1	2,7 $\pm$ 0,2	0,88 $\pm$ 0,01	1,1 $\pm$ 0,1	10 $\pm$ 2	(1,1 $\pm$ 0,3) $\cdot 10^{-7}$	0,94 $\pm$ 0,02
Ni/C(Bm)	7,4 $\pm$ 0,1	111 $\pm$ 1	0,58 $\pm$ 0,01	0,90 $\pm$ 0,01	0,33 $\pm$ 0,01	71 $\pm$ 9	59 $\pm$ 16	0,45 $\pm$ 0,04
Ni/C(Ch)	9,3 $\pm$ 0,1	56 $\pm$ 1	4,0 $\pm$ 0,2	0,70 $\pm$ 0,01	0,79 $\pm$ 0,01	-	-	-

5.2.5. Испитивање стабилности електрокатализатора Ni/C(Bm), Ni/C(Hm) и Ni/C(Ch)

Стабилност Ni/C(Ch) испитивана је помоћу хроноамперометрије при константном потенцијалу од 1,7 V током 21 h, као што је приказано на **слици 5.21**. Испитивани електрокатализатор овде је показао задовољавајућу стабилност током времена у условима реакције издвајања кисеоника. Сматра се да уочене флуктуације у густини струје, настају услед интензивног издвајања O₂ гаса и формирања мехурића, а не због нестабилности материјала.

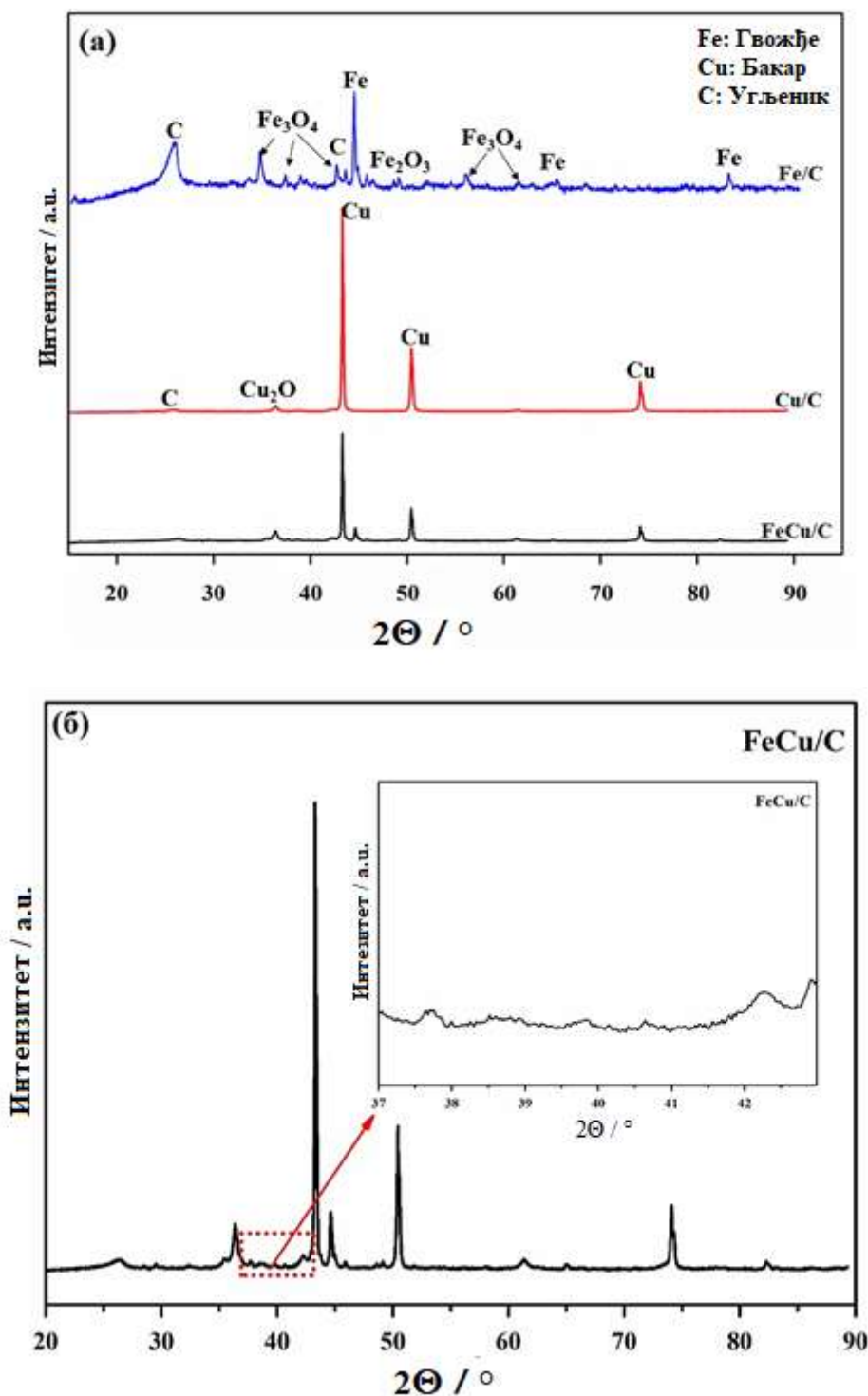


Слика 5.21. Хроноамперометријска крива Ni/C(Ch) у 8 М КОН у условима издвајања кисеоника (1,7 V) на 25 °C током 21 h.

5.3. Електрокатализатори Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C

5.3.1. Карактеризација електрокатализатора Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C

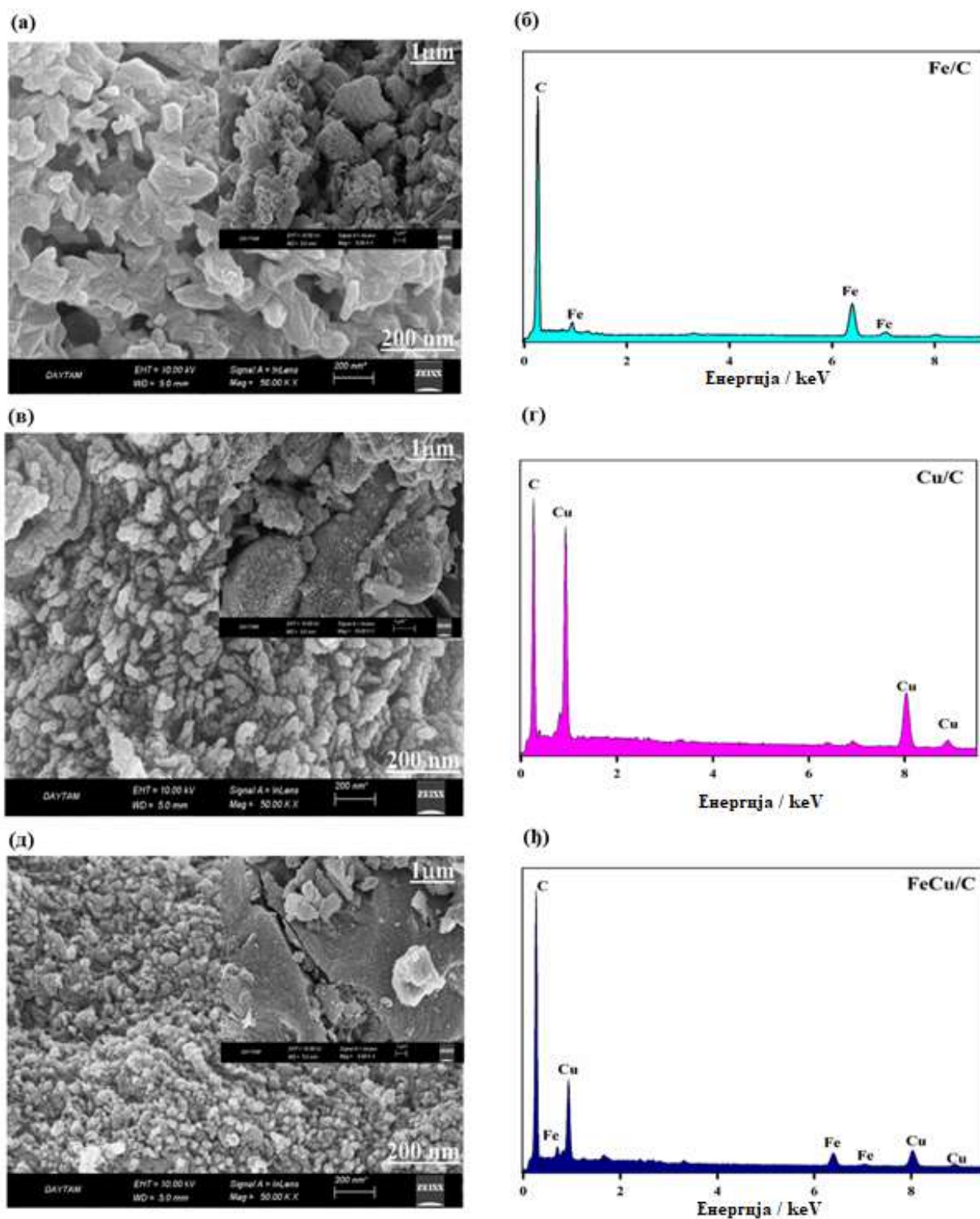
Дифрактограми синтетисаних електрокатализатора приказани су на **слици 5.22.а.** Рефлексија на $2\theta = 26^\circ$, која се јавља код свих електрокатализатора, приписује се (002) равни хексагоналне кристалне структуре графита [88]. Примећено је да је интензитет рефлексије (002) равни код Fe/C већа у односу на остале катализаторе. Такође, рефлексија на 42° , јасно видљива на дифрактограму Fe/C, одговара рефлексији (100) равни хексагоналне кристалне структуре графита [89,90]. Дифрактограми катализатора на бази Fe приказују рефлексије на 45° , 65° и 82° , које одговарају рефлексијама са (110), (200) и (211) равни, редом, кубичне (bcc) структуре Fe. Остале рефлексије видљиве на дифрактограму Fe/C повезани су са присуством структуре гвожђа оксида. Наиме, рефлексије на 35° , 38° , 43° , 57° и 63° приписују се (311), (222), (400), (511) и (440) равнима, редом, Fe_3O_4 у кубичној фази. Осим тога, изражене рефлексије на 41° и 49° Fe/C приписују се (113) и (024) равнима, редом, што је у складу са ромбо-центричном хексагоналном структуром Fe_2O_3 [91–93]. Дифрактограм Cu/C показује рефлексије на 43° , 50° и 75° , који одговарају (111), (200) и (220) равнима, редом, површински центриране кубичне (fcc) структуре Cu. Међу овим рефлексијама, највећи интензитет показује рефлексија на 43° . Рефлексија на $36,37^\circ$ приписује се (111) равни Cu_2O [94,95]. С друге стране, рефлексије запажене за Fe,Cu/C су у складу са онима код Fe/C и Cu/C. Није запажено никакво померање у вредностима 2θ ових метала, што указује на то да Fe и Cu нису укључени у кристалне структуре један другог и да ова два метала не формирају легуре. Ради идентификације присуства оксидованих врста гвожђа у Fe/C структури, део дифрактограма узорка FeCu/C је увећан и приказан на **слици 5.22.б.**



Слика 5.22. Дифрактограми Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C електрокатализатора (а) и дифрактограм FeCu/C електрокатализатора са увећањем дела дифрактограма (б).

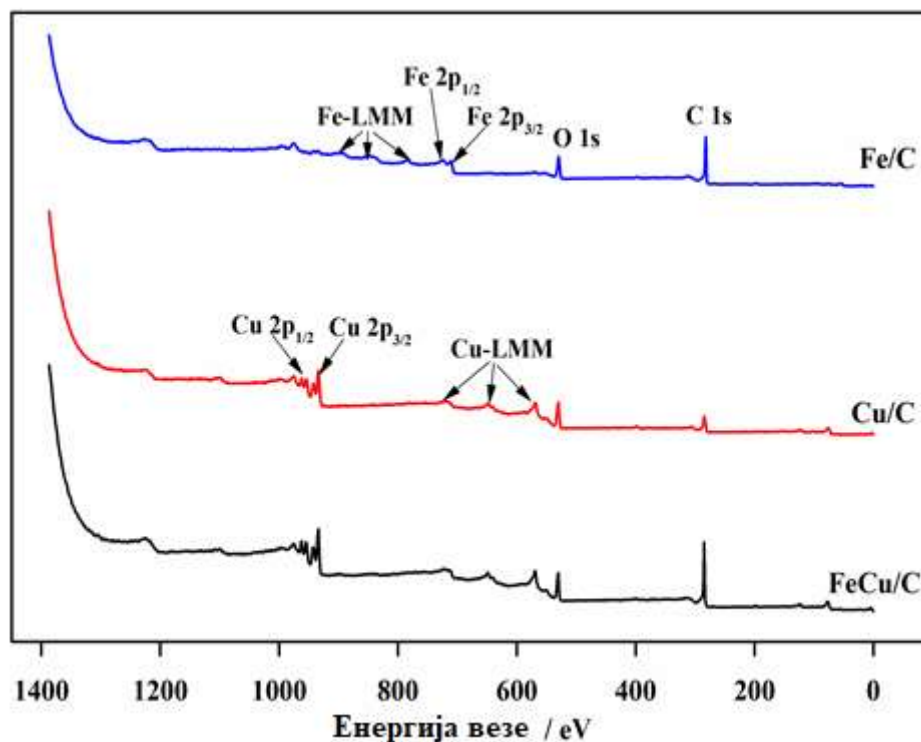
SEM слике снимљене на различитим увећањима и резултати EDS анализе Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C катализатора приказани су на **слици 5.23**. Слике илуструју морфологију материјала, са светлим деловима који указују на присуство металних честица. Метални кластери су видљиви на појединим деловима слика. EDS анализа синтетисаних катализатора потврђује да

њихове структуре садрже елементе Fe, Cu и C. EDS анализа Fe,Cu/C катализатора открива равномерну дистрибуцију Fe и Cu.



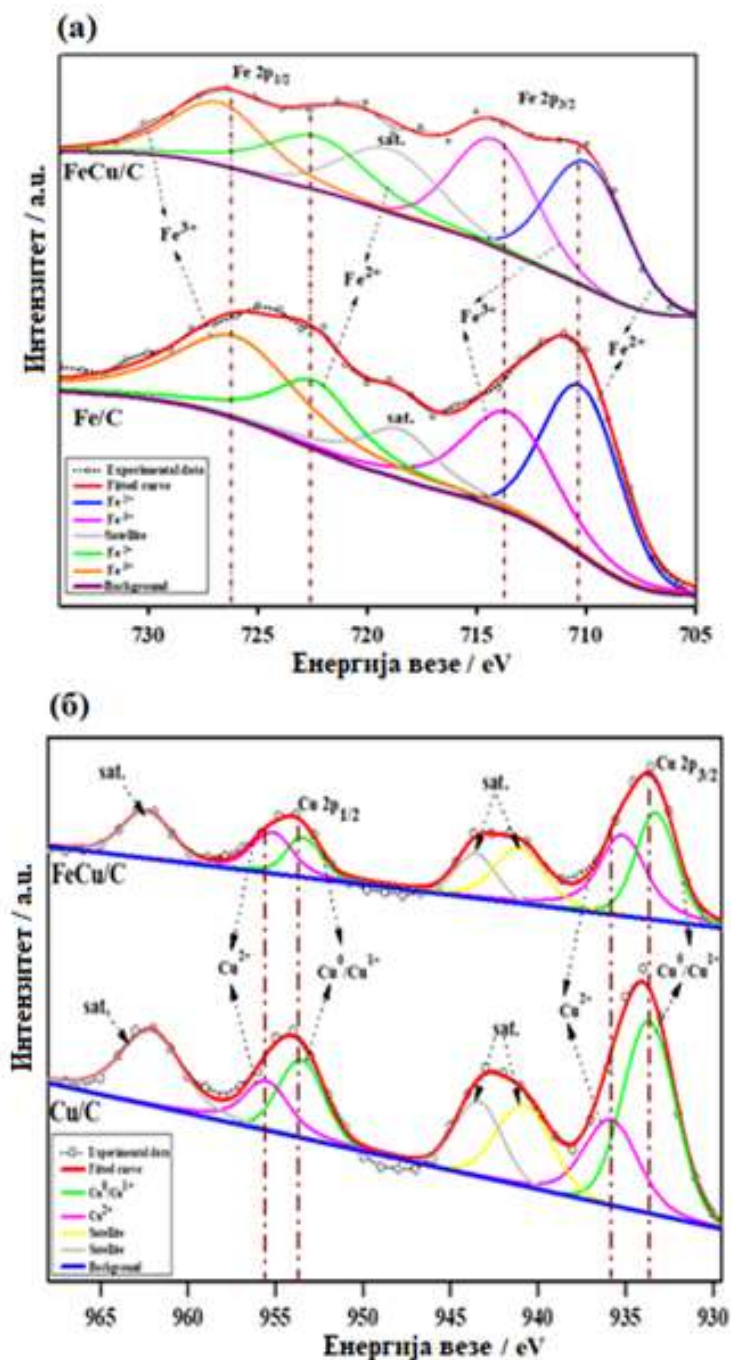
Слика 5.23. SEM слике и резултати EDS анализе синтетисаних електрокатализатора: (а,б) Fe/C, (в,з) Cu/C, и (д,ж) Fe,Cu/C.

XPS анализа је урађена како би се утврдили састав површине и хемијска стања елемената у структури катализатора (**слика 5.24.**). Елементи С, О, Fe и Cu идентификовани су у XPS спектрима катализатора. Пикови на енергијама везивања од приближно 952,3 и 932,15 eV одговарају Cu 2p [96], на 718,46, 647,98 и 567,25 eV припадају Cu LMM (LMM Auger прелазима чистог Cu) [96], на 897,58 и 718,38 eV Fe 2p [97], при 724,8 и 710,8 eV у Fe-LMM (LMM Auger прелазима чистог Fe) [97], на 532 eV у O 1s и на 284 eV у C 1s [98]. Уочени пикови су компатибилни са структуром припремљеног катализатора и подацима из литературе. Пикови за Fe и Cu елементе у Fe,Cu/C катализатору, указују на то да су ови метали успешно унети у угљенични материјал. Присуство O пикова запажено је код свих катализатора, што се може приписати физичкој адсорпцији кисеоника током анализе [99,100].



Слика 5.24. XPS спектри Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C електрокатализатора.

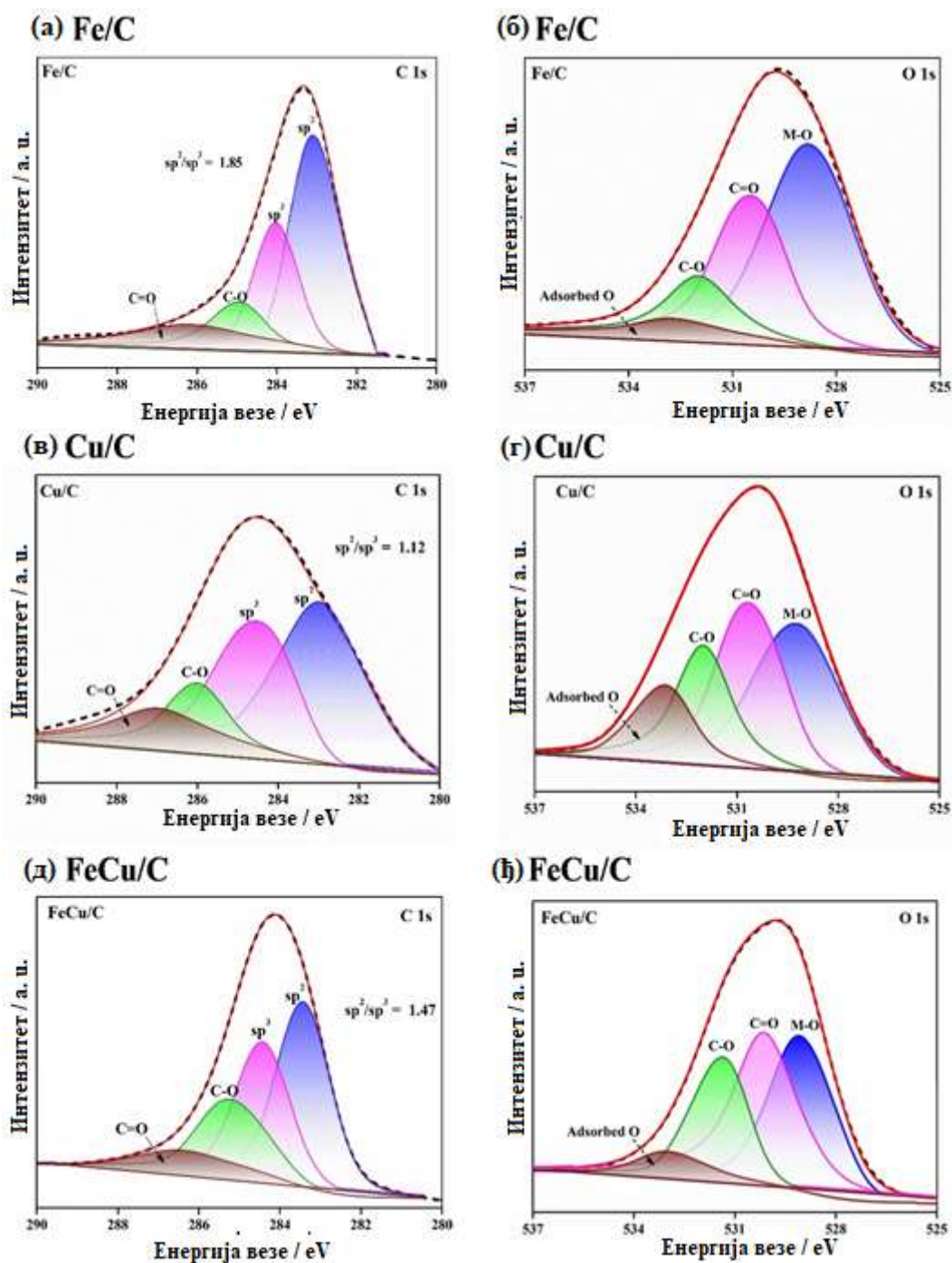
Fe 2p спектри високе резолуције за Fe/C и FeCu/C откривају два карактеристична пика на енергијама везивања од 710,5 и 723,4 eV, који су приписани Fe 2p_{3/2} и 2p_{1/2}, редом, приказано на **слици 5.25.а**. Након деконволуције, пикови на 710,6 и 723,3 eV су категорисани као Fe²⁺, док су пикови на 713,5 eV и 725,9 eV приписани Fe³⁺. Додатни пик на 718,8 eV приписује се сателитском подрхтавању [101,102].



Слика 5.25. а) Fe 2p деконволуција XPS спектра Fe/C и Fe,Cu/C електрокатализатора, б) Cu 2p деконволуција XPS спектра Cu/C и Fe,Cu/C електрокатализатора.

Слично томе, пикови на 933,8 и 953,7 eV у Cu 2p спектрима Cu/C и FeCu/C приписују се Cu 2p_{3/2} и Cu 2p_{1/2}, редом, са два сателитска пика на 943,7 и 963,1 eV, приказано на **слици 5.25.б**. Када се овај Cu 2p_{3/2} сигнал деконволуира, пикови на 933,2 и 934,8 eV могу се приписати Cu⁰/Cu¹⁺ и Cu²⁺, редом. На сличан начин, Cu 2p_{1/2} сигнал је деконволуиран у два пика на 953,5 и 955,8 eV који се приписују Cu⁰/Cu¹⁺ и Cu²⁺ [103]. Стога, пикови у спектрима Fe/C, Cu/C и FeCu/C су у складу са саставом синтетисаних катализатора, при чему су вредности енергије везивања идентичне или веома блиске онима наведеним у литератури [104]. Када се упореде Fe 2p спектри Fe/C (**слика 5.25.а**) и Cu 2p спектри Cu/C (**слика 5.25.б**) са FeCu/C

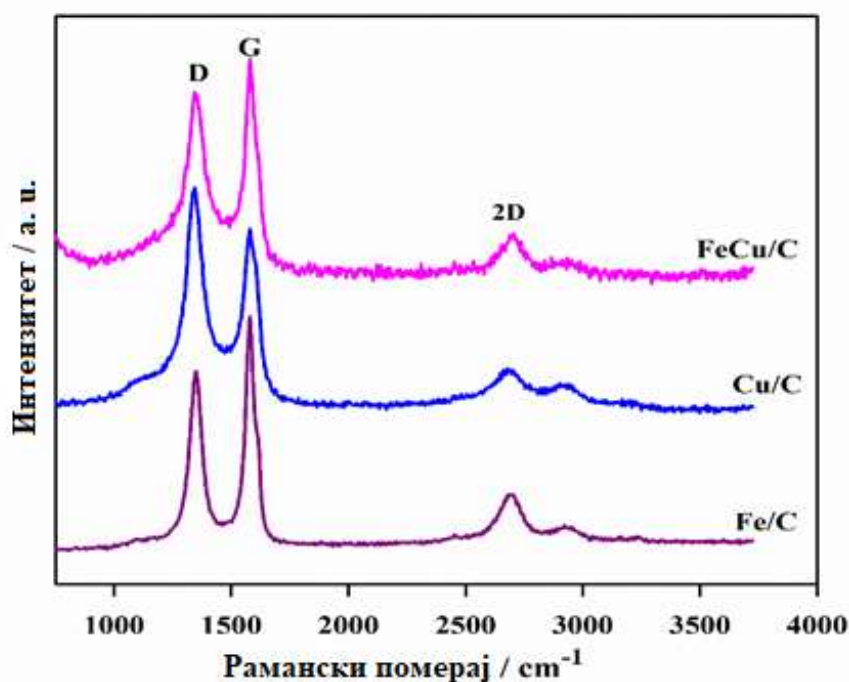
катализатором, пикови у структури биметалног катализатора су у сагласности са структурама заснованим на једном металу. Осим тога, установљено је да се пикови Fe,Cu/C катализатора благо померају у односу на структуре засноване на једном металу, вероватно због међуметалне електронске интеракције. Док су ови помаци ка вишим енергијама везивања евидентни на **слици 5.25.а**, они се манифестују ка нижим енергијама везивања на **слици 5.25.б**. Осим тога, XPS спектри високе резолуције Cu 2p (**слика 5.25.а**) и Fe 2p (**слика 5.25.б**) катализатора FeCu/C откривају да елементи Cu и Fe имају више валентности, укључујући Cu⁰, Cu¹⁺ и Cu²⁺ за Cu, те Fe²⁺ и Fe³⁺ за Fe. Ове валентности метала су у складу са пиковима забележеним на дифрактограму FeCu/C катализатора. **Слика 5.26.** приказује и спектре високе резолуције C 1s и O 1s синтетисаних катализатора. Спектри C 1s са четири пика, приказују хемијско стање везивања угљеника у структури (**слика 5.26.а,в,д**). Када се пик C 1s декомпонује на подпикове, пик на 283,2 eV одговара C=C вези, на 284,4 eV C-C вези, на 285,8 eV C-O вези, и на 287,2 eV C=O вези. C=C веза представља образац везивања угљеникових атома који пролазе кроз sp² хибридизацију, симболизујући присуство графитне структуре, док остали пикови највероватније указују на присуство нечистоћа у графиту. Како се однос sp²/sp³ повећава, својства слична графиту постају израженија, док својства налик дијаманту преовлађују када се тај однос смањи. Fe/C катализатор има највиши однос sp²/sp³, што указује на то да овај узорак поседује израженије графитне карактеристике у поређењу са осталим узорцима. **Слика 5.26.б,г,ђ** приказује O 1s спектар високе резолуције који се разлаже на четири пика на 528,4, 530,5, 532,8 и 533,7 eV, редом. Пик на енергији везивања од 528,4 eV одговара метал-кисеоник (M-O) решетки. Овај пик потврђује формирање Fe-O структуре на катализатору заснованом на Fe и Cu-O структуре на катализатору заснованом на Cu. Стога, присуство метал-O везе је у складу са резултатима рендгеноструктурне анализе. Остали подпикови представљају O везу са угљеником и адсорбовани кисеоник.



Слика 5.26. C 1s XPS спектри за Fe/C (a), Cu/C (в) и FeCu/C (д); O 1s XPS спектри за Fe/C (б), Cu/C (е) и FeCu/C (ђ).

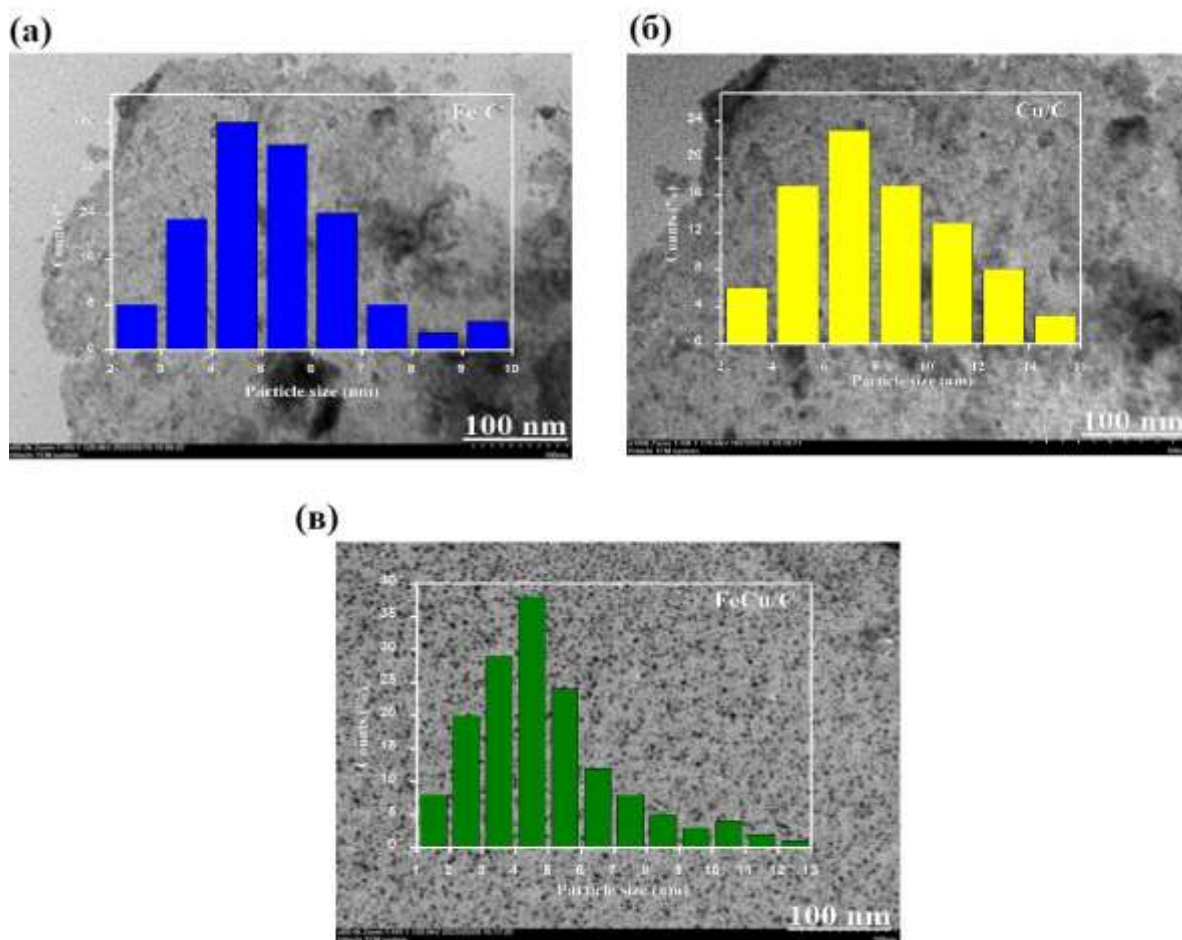
Још једна анализа коришћена за испитивање структуре синтетисаних угљеничних катализатора била је раманска спектроскопија (слика 5.27.). Рамански спектри свих катализатора су слични и могу се видети две изражене траке које припадају D и G тракама на 1341 cm^{-1} и 1578 cm^{-1} , редом [105]. Осим тога, карактеристична трака око 2700 cm^{-1} дефинисана је као 2D трака. Као што је споменуто, D трака указује на неправилности у структури, док G трака приказује степен графитизације у односу на sp^2 хибридизацију [106,107]. Степену графитизације се придаје важност јер утиче на перформансе проводљивости материјала на бази угљеника. Стога се однос интензитета D и G трака, I_D/I_G ,

анализира како би се откриле структурне неправилности угљеничног материјала [108]. I_D/I_G односи за Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C износе 0,88, 1,08 и 0,97, редом. Cu/C показује највећи степен дефектне графитизације, што указује на то да има структуру са више дефеката у поређењу са осталима. Очигледно је да I_D/I_G однос за узорак Fe,Cu/C указује на почетак постизања равнотеже између дефектних места и графитизације [105]. Осим тога, на основу спектра приказаних на **слици 5.26.а,в,д**, јасно је да Fe/C показује највиши sp^2/sp^3 однос, указујући на израженије карактеристике графитне структуре. XPS спектри су тако потврђени подацима добијеним из раманске спектроскопије, који показују најнижи I_D/I_G однос у случају Fe/C.



Слика 5.27. Рамански спектри Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C електрокатализатора.

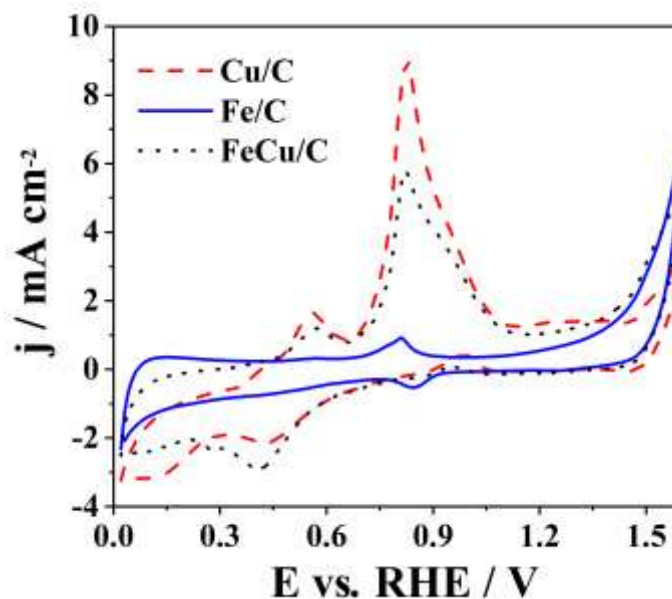
ТЕМ слике синтетисаних катализатора приказане су на **слици 5.28**. Тамне, високо дисперговане, сферичне честице на сликама упућују на присуство металних честица на угљенику. Честице биметалног Fe,Cu/C катализатора показују хомогену расподелу. Уочене су агломерације на неким деловима монометалних катализатора. Поред тога, хистограми који приказују расподелу величине честица су приказани уз ТЕМ слике. Процењене величине честица за Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C катализаторе износиле су 7,21 nm, 6,68 nm и 4,80 nm, редом. У ранијим истраживањима пријављене су величине честица Fe,Cu од 4 до 10 nm [97,98]. Добијене величине честица Fe,Cu у овом истраживању се налазе унутар овог специфичног опсега.



Слика 5.28. TEM слике синтетисаних (а) Fe/C, (б) Cu/C, и (в) Fe,Cu/C електрокатализатора и одговарајући хистограми расподеле величине честица.

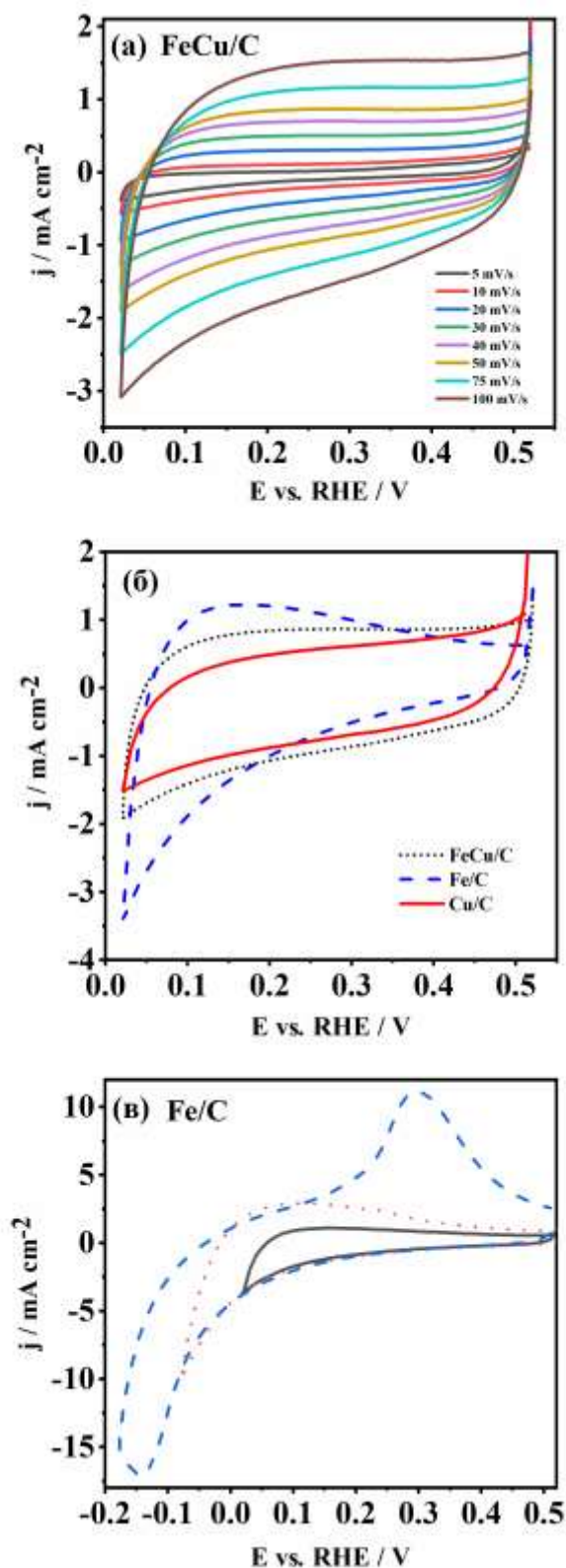
5.3.2. Електрохемијска карактеризација електрокатализатора Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C

Редокс понашање три материјала испитано је цикличном волтаметријом у 8 М КОН, при чему су волтамограми приказани на **слици 5.29**. Волтамограм Fe/C показује пар редокс пикова у опсегу од 0,81–0,85 V, што је последица присуства Fe(II)/Fe(III) редокс пара, односно оксидације до Fe(III) врста, као што су Fe₂O₃, FeOOH и Fe₃O₄ и њихове накнадне редукције [109,110]. Са друге стране, пикови на 0,56 и 0,82 V на волтамограмима Cu/C и Fe,Cu/C могу се приписати оксидацији Cu до Cu(I) и затим Cu(II) врста [111], или оксидацији до Cu₂O, а потом до Cu(OH)₂ [112].



Слика 5.29. Циклични волтамограми Fe/C , Cu/C и Fe,Cu/C у 8 М KOH на 25 mV s^{-1} и 25°C .

Додатна волтаметријска мерења су изведена како би се истражила способност складиштења наелектрисања код три електрокатализатора у алкалној средини. Капацитет складиштења наелектрисања за три катализатора је првобитно испитан у опсегу потенцијала од 0 до 0,5 V. **Слика 5.30.а** приказује пример за Fe,Cu/C , односно стабилност капацитивних перформанси је потврђена без промене облика цикличних волтамограма при промени брзине промене потенцијала.



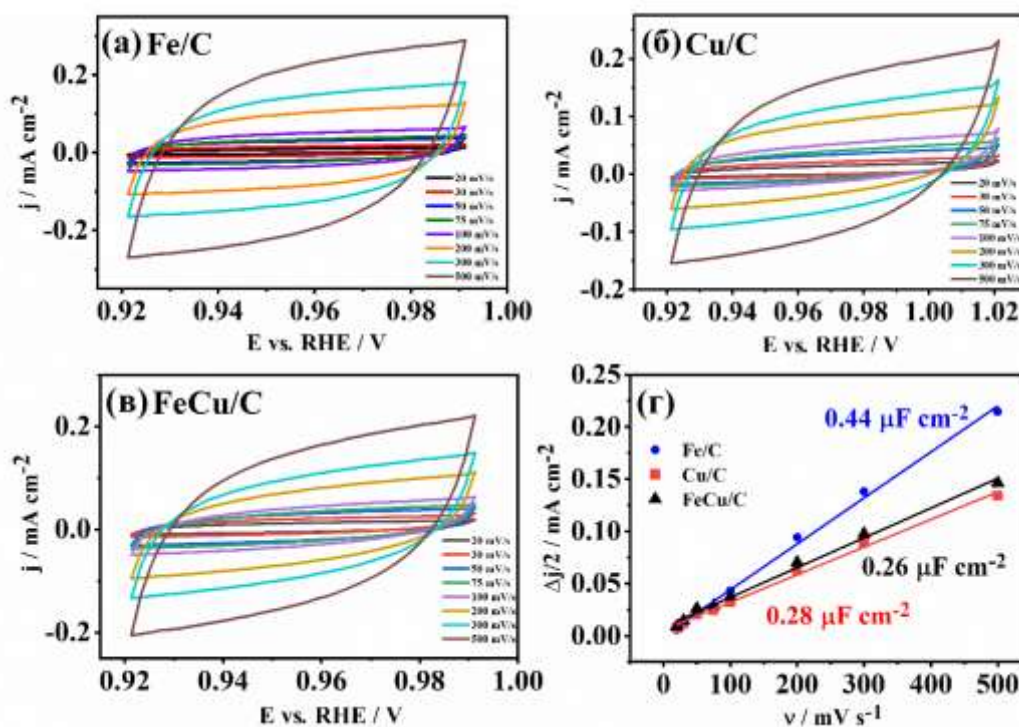
Слика 5.30. Циклични волтамограми (а) Fe,Cu/C при различитим брзинама промене потенцијала, (б) Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C електрокатализатора при 50 mV s⁻¹ у опсегу 0,0–0,5 V и (в) Fe/C на 50 mV s⁻¹ са различитим катодним граничним потенцијалима у 8 M KOH.

Специфични капацитет C_s три електрокатализатора смањио се са повећањем брзине промене потенцијала (табела 5.8.), и то због ограничене способности јона електролита да продру у поре материјала при већим брзинама промене потенцијала [113]. Поређење цикличних волтамограма три електрокатализатора показује да Fe/C има нешто већи специфични капацитет (слика 5.30.б и табела 5.8.), што се највероватније може приписати већој површинској порозности (слика 5.23.а, в, д).

Табела 5.8. Специфичне вредности капацитета за Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C при различитим брзинама промене потенцијала.

Електрокатализатор	Брзина промене потенцијала / mVs^{-1}							
	5	10	20	30	40	50	75	100
	Капацитет / F g^{-1}							
Fe/C	25,81	25,13	20,29	19,12	19,12	17,58	16,48	16,13
Cu/C	18,13	14,08	10,34	9,38	8,72	9,71	8,08	8,21
Fe,Cu/C	20,62	17,76	16,96	16,96	16,92	16,36	14,24	13,67

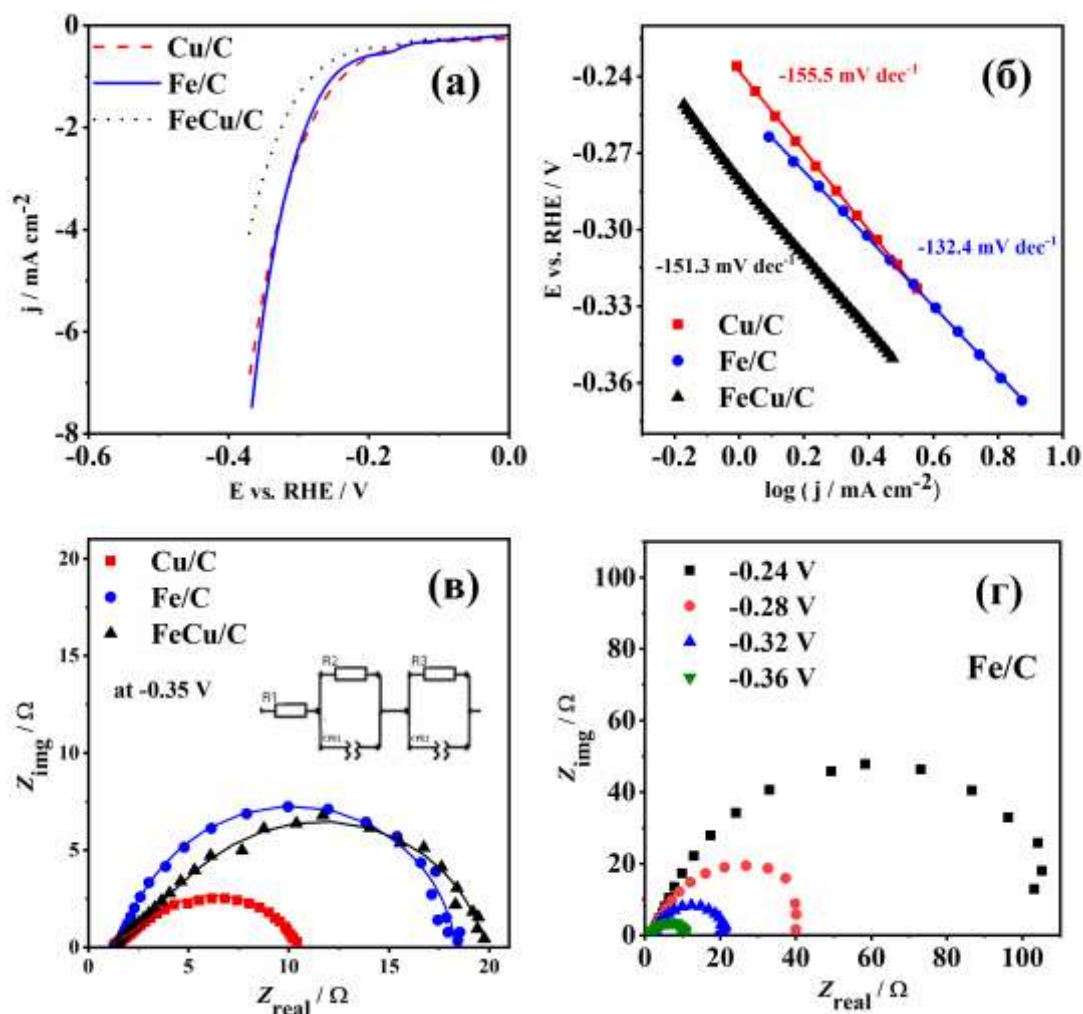
Након тога, процењена је електрохемијски активна површина три материјала. Циклична волтаметрија је изведена близу потенцијала отвореног кола, односно у нефарадејском региону, како би се одредио капацитет двојног електричног слоја (слика 5.31.). Највећа вредност капацитета двојног електричног слоја од $0,44 \mu\text{F cm}^{-2}$ постигнута је за Fe/C, док су за Cu/C и Fe,Cu/C добијене вредности од $0,28$ и $0,26 \mu\text{F cm}^{-2}$, редом (слика 5.31. г). Ове вредности C_{dl} истог су реда величине као и вредности електрохемијске активне површине за три испитивана електрокатализатора.



Слика 5.31. Циклични волтамограми електрокатализатора Fe/C (а), Cu/C (б) и FeCu/C (в) и одговарајући дијаграми за одређивање двојног електричног слоја (г) у 8 М КОН раствору zasiћеним азотом при различитим брзинама промене потенцијала.

5.3.3. Реакција издвајања водоника електрокатализатора на бази гвожђа и бакра

Поларизационе криве за три испитивана електрокатализатора су такође забележене под условима катодне поларизације у 8 М КОН и приказане су на **слици 5.32.а**. Утврђено је да су потенцијали почетка реакције издвајања водоника за Fe/C (-0,308 V) и Cu/C (-0,290 V) за око 27 и 45 mV мање негативни, редом, у поређењу са биметалним Fe,Cu/C (-0,335 V) (**табела 5.9.** и **табела 5.10.**). Сходно томе, густине струје за Fe/C и Cu/C биле су нешто веће у поређењу са биметалним Fe,Cu/C.



Слика 5.32. HER поларизационе криве за Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C при 2 mV s^{-1} (а) и припадајуће Тафелове праве (б); Најквистови дијаграми за три електрокатализатора са одговарајућим еквивалентним колом приказаним у уметку (в); Најквистови дијаграми за Fe/C на различитим потенцијалима (г). Сва мерења су урађена у 8 М КОН на температури од 25 °C.

Тафелова анализа поларизационих кривих на 25 °C (**слика 5.32.б**) показала је Тафелове нагибе од 132, 155 и 152 mV dec⁻¹ за Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C, редом (**табела 5.9.** и **табела 5.10.**). Као што је споменуто, вредности Тафелових нагиба од 120, 40 и 30 mV dec⁻¹ указују на Волмеров, Хејровски и Тафелов корак, редом, као одлучујући ступањ реакције издвајања водоника. Нагиб од 120 mV dec⁻¹ такође је забележен, а Хејровски корак који контролише кинетику при високој покривености адсорбованим водоником [113]. Овде одређене вредности Тафелових нагиба на 25 °C указују да се HER одвија путем Волмер-Хејровски механизма. Са

повећањем температуре, Тафелов нагиб реакције издвајања водоника за Fe/C је смањен, а то указује на бржу кинетику реакције на вишим температурама, док је механизам реакције остао исти. За Cu/C и Fe,Cu/C, Тафелов нагиб се није смањивао с порастом температуре, вероватно због споре дифузије насталог H_2 гаса са активних места, што је довело до делимичног блокирања површине електроде мехурићима.

Табела 5.9. Поређење параметара реакције издвајања водоника у алкалној средини на овде испитиваних и електрокатализаторима на бази Fe и Cu из литературе.

Електрокатализатор	Електролит	E_{onset} / V	b / mV dec ⁻¹	η_{10} / mV	Литература
Fe/C	8 М КОН	-0,308	-132,4	-	Ова докторска дисертација
Cu/C	8 М КОН	-0,290	-155,5	-	Ова докторска дисертација
FeCu/C	8 М КОН	-0,335	-151,3	-	Ова докторска дисертација
NiFeCMo-30	30% КОН		163,9	254	[114]
NiFeC	30% КОН		134,9	381	[114]
NiFeCMo-20	30% КОН		123,4	290	[114]
NiFeCMo-40	30% КОН		134,2	300	[114]
Co-FeP/3D rGO	1 М КОН		77,4	188	[115]
FeCo	1 М КОН		88,4	361	[116]
Ru/FeCo	1 М КОН		82,8	155	[116]
FeNF	1 М КОН		75,5	162	[117]
Cu _{0,08} Co _{0,92} P NAs/CP	1 М КОН		83,5	81	[118]
Cu ₃ P/CF	1 М КОН		167,9	239	[118]
Cu ₂ S-Ni ₃ S ₂ /NF	1 М КОН		75,9	149	[119]
Cu _{0,5} Fe _{0,5} /NF	1 М КОН		62,2	158	[117]
Cu/NF	1 М КОН		103,8	164	[117]

rGO –редуковани графен оксид; NA – низ нано листова; CP – угљенични папир; NF – никлена пена.

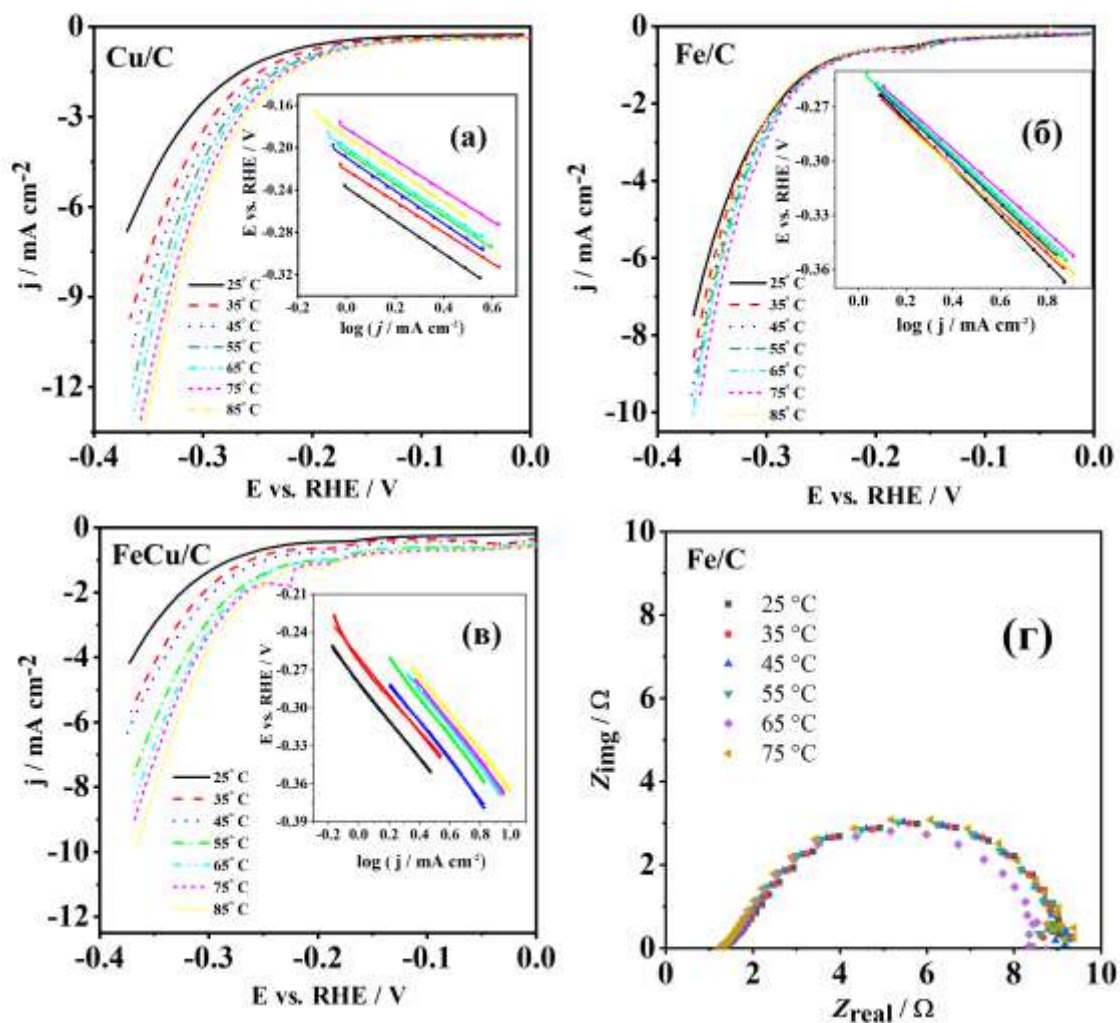
Табела 5.10. Кинетички параметри реакције издвајања водоника на Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C у 8 М КОН на 25 - 85 °C.

T / °C	E_{onset} / mV	j_{400} / mA cm ⁻²	b / mV dec ⁻¹	j_0 / 10 ⁻² mA cm ⁻²
Fe/C				
25	-308	4,70	-132	1,28
35	-310	6,22	-121	0,81
45	-302	5,78	-123	0,92
55	-306	6,41	-121	0,86
65	-301	6,21	-119	0,81
75	-303	6,86	-115	0,72
85	-304	5,81	-115	0,56
Cu/C				
25	-290	4,66	-155	2,94
35	-270	6,55	-146	3,06
45	-262	7,52	-156	4,51
55	-260	8,17	-152	4,53

65	-260	8,81	-152	4,75
75	-254	10,16	-146	5,59
85	-250	10,25	-156	6,17
Fe,Cu/C				
25	-335	2,73	-151	1,42
35	-317	3,77	-149	1,83
45	-302	4,40	-154	2,42
55	-240	5,23	-154	3,21
65	-260	5,84	-153	5,30
75	-236	6,15	-152	3,60
85	-233	6,96	-149	3,64

Настављајући са горе описаним истраживањима капацитета, проширењем потенцијалног опсега испод 0 V, што одговара вредности термодинамичког потенцијала реакције издвајања водоника (**слика 5.30.в**), забележена је редукциона струја повезана са издвајањем водоника. Пик оксидације водоника се померио ка позитивнијим вредностима у односу на термодинамичку вредност, што указује да је везивање адсорбованог водоника јаче од идеалног (тј. налази се на десној страни вулканске криве). Ово би даље могло да резултује у већем наднапону потребном за покретање реакције издвајања водоника и већим вредностима Тафеловог нагиба него што се очекивало, као што је запажено у литератури [113]. Претходне студије, које су обухватале поликристални Cu подвргнут различитим третманима, показале су разлике у активностима веће од четири реда величине, што је приписано различитим степенима оксидације површине [120]. Показало се да површина с вишим степеном оксидације, на којој доминира Cu(I) у односу на Cu(0), садржи већу количину адсорбованих кисеоничних врста (тј. О и ОН), чиме ефикасније претвара хидрофилнију адсорбовану воду. Стога, присуство активiranог комплекса $M-OH_{ads}---OH_2$ има кључну улогу у смањењу енергетске баријере за „цепање“ молекула воде [86].

Импедансна мерења три електрокатализатора у HER условима, показала су вредности отпора преноса наелектрисања истог реда величине, како је приказано на **слици 5.32.в**. За Fe/C, који је показао највећу густину струје и најмањи Тафелов нагиб, мерења су обављена на различитим негативним потенцијалима (**слика 5.32.г**) и температурама (**слика 5.33.г**). Уочена је изражена зависност R_{ct} за Fe/C од радног потенцијала, приказано на **слици 5.33.г**. Са негативнијим вредностима радног потенцијала, отпор преносу наелектрисања се смањује (од око 100 Ω на -0,24 V до око 10 Ω на -0,36 V, **табела 5.11.**), што резултира ефикаснијом реакцијом издвајања водоника. **Слика 5.33.г** приказује Најквистове дијаграме на различитим температурама, од 25 °C до 85 °C, где се може видети да повећање температуре није утицало на R_{ct} на граници између чврстог материјала и електролита.



Слика 5.33. HER поларизационе криве за (а) Cu/C, (б) Fe/C, (в) Fe,Cu/C у 8 М KOH на температурама од 25 до 85 °C, са одговарајућим Тафеловим правима приказаним у уметку. Најквистов дијаграм приказује Fe/C током реакције издвајања водоника у 8 М KOH на вишим температурама (г).

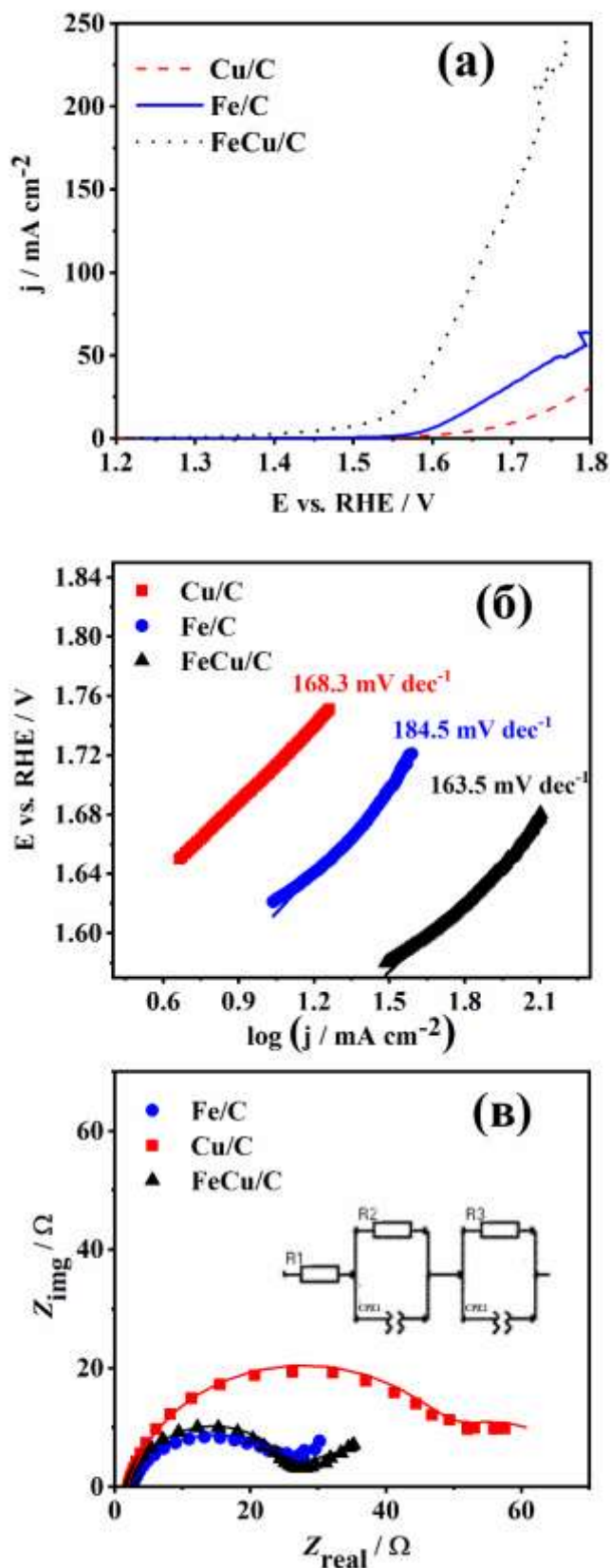
Табела 5.11. EIS параметри за реакцију издвајања водоника за Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C у 8 М KOH на -0,35 V.

Електрокатализатор	R_e / Ω	R_u / Ω	R_{ct} / Ω	CPE / mF	Q_{dl} / mF
Fe/C	2,4	36,5	23,3	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Cu/C	1,9	15,8	49,7	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
Fe,Cu/C	2,2	19,8	23,8	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

R_e –отпор електролита, R_u –електронски отпор материјала и припадајући капацитет, R_{ct} –отпор преноса наелектрисања, CPE –елемент са константом фазе, Q_{dl} – идеалан кондензатор

5.3.4. Реакција издвајања кисеоника електрокатализатора Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C

Будући да реакција издвајања кисеоника ограничава ефикасност процеса електролизе воде, прво су анализирани перформансе три катализатора за ову реакцију [121]. **Слика 5.34.а** приказује поларизационе криве три испитивана електрокатализатора у 8 М КОН. Може се видети да Fe,Cu/C даје највећу густину струје током реакције издвајања кисеоника, затим Fe/C, а потом Cu/C. Реакција издвајања кисеоника започиње знатно раније, око 200 mV, за Fe,Cu/C (почетни потенцијал, $E_{\text{onset}} = 1,319 \text{ V}$) у поређењу са Fe/C ($E_{\text{onset}} = 1,536 \text{ V}$) и Cu/C ($E_{\text{onset}} = 1,572 \text{ V}$). Наднапон потребан за постизање густине струје од 10 mA cm^{-2} , η_{10} , је најнижи за Fe,Cu/C (325 mV) у односу на остала два материјала; вредности од 417 mV и 505 mV забележене су за Fe/C и Cu/C, редом (**табела 5.12.**).



Слика 5.34. OER криве поларизације за Fe/C, Fe, Cu/C и Cu/C (а) и одговарајуће Тафелове праве (б). Најквистови дијаграми три електрокатализатора на 1,8 V са одговарајућим еквивалентним колом у уметку (в). Сва мерења су урађена у 8 M KOH на 25 °C.

Осим тога, вредност η_{10} за Fe,Cu/C је нижа у поређењу с бројним електрокатализаторима на бази Fe и Cu документованим у литератури, укључујући NiFeC (345 mV), Fe-NiP (342 mV), FeNiS (370 mV), FeCo (375 mV), Cu_{0.08}Co_{0.92}PNAc/CP (411 mV) и Cu₃P/CF (610 mV), док је слична као у случају Cu₂SNi₃S₂/NF (329 mV) (табела 5.12.). Ово указује на нижу енергетску баријеру и бржу кинетику реакције издвајања кисеоника на представљеном електрокатализатору. Повољан тренд реакције издвајања кисеоника код Fe,Cu/C такође је евидентан при мерењу густине струје на наднапону од 400 mV. Fe,Cu/C је достигао највећу j_{400} вредност од око 83,8 mA cm⁻², што је 5 и 21 пута веће од j_{400} за Fe/C и Cu/C, редом. Предходно је документована висока активност електрокатализатора на бази Fe, Cu за OER [122]. Електрокатализатори од нановлакна CuFe₂O₄ су показали боље перформансе за OER с нижим отпором преноса наелектрисања, R_{ct} , наднапоном и Тафеловим нагибом у поређењу са нановлакнима NiFe₂O₄, MnFe₂O₄ и Fe₂O₃ у алкалној средини [122]. Вреди истаћи да је густина струје на 1,65 V, забележена коришћењем Fe,Cu/C, била више од 30 пута већа у поређењу са густином струје нановлакна CuFe₂O₄.

Табела 5.12. Поређење перформанси за реакцију издвајања кисеоника у алкалној средини овде испитиваних и електрокатализатора на бази Fe и Cu из литературе.

Електрокатализатор	Електролит	E_{onset} / V	b / mV dec ⁻¹	η_{10} / mV	j_{400} / mA cm ⁻²	Литература
Fe/C	8 М КОН	1,536	184,5	417	15,8	Ова докторска дисертација
Cu/C	8 М КОН	1,572	168,3	505	4,0	Ова докторска дисертација
FeCu/C	8 М КОН	1,319	163,5	325	83,8	Ова докторска дисертација
NiFeCMo-30	30 % КОН		60,3	256		[114]
NiFeC	30 % КОН		81,8	345		[114]
NiFeCMo-20	30 % КОН		65,6	279		[114]
NiFeCMo-40	30 % КОН		70,5	269		[114]
Fe-Ni ₂ P(Pv)	1 М КОН		41,15	290		[123]
Fe-Ni ₂ P	1 М КОН		94,88	342		[123]
Ni-NCN/CoFe-LDH	1 М КОН		42,87	280		[124]
FeNiS	1 М КОН		80	370		[125]
FeNiS-MWCNT	1 М КОН		50	260		[125]
FeCo	1 М КОН		119,39	375		[116]
Ru/FeCo	1 М КОН		79,08	283		[116]
Fe/NF	1 М КОН		79,71	236		[117]
Cu _{0.08} Co _{0.92} PNAc/CP	1 М КОН		101,4	411		[118]
Cu ₃ P/CF	1 М КОН		208	610		[118]
Cu ₂ S-Ni ₃ S ₂ /NF	1 М КОН		44,11	329		[119]
Cu _{0.5} Fe _{0.5} /NF	1 М КОН		62,07	218		[117]
Cu/NF	1 М КОН		155,23	252		[117]
CuFe ₂ O ₄ NF	0,1 М КОН	1,64	93,97			[122]
CuFe ₂ O ₄ NP	0,1 М КОН	1,71	237,32			[122]

Pv – слободна места фосфора; LDH – слојевити двоструки хидроксид; MWCNT – вишезидне угљеничне наноцеви; NA – низ нано листића; CP – угљенични папир; CF – бакарна пена; NF- никлена пена; NF – нановлакна; NP – наночестице.

Тафелова анализа поларизационих кривих за OER (слика 5.34.б) показала је вредност Тафеловог нагиба, b , од $163,5 \text{ mV dec}^{-1}$ за Fe,Cu/C, док су веће вредности b од $168,3 \text{ mV dec}^{-1}$ и $184,5 \text{ mV dec}^{-1}$ утврђене за Cu/C и Fe/C, редом (слика 5.34.б). Вредности Тафеловог нагиба за OER обично се крећу у опсегу од 30 до 120 mV dec^{-1} [126,127], зависно од тачног механизма и корака који одређује брзину процеса (једначине (24)-(28)) [128]. Вредност Тафеловог нагиба за OER процењена за Fe,Cu/C је већа од очекиваног опсега. Међутим, важно је запазити да експериментални услови (попут брзине промене потенцијала) и обрада података (као што је процена iR -корекције) могу значајно утицати на кинетичке параметре реакције издвајања кисеоника [129]. Због тога је кључно узети у обзир варијације у експерименталним поставкама и методама анализе података, када се врши поређење вредности Тафеловог нагиба наведених у литератури (табела 5.9.).

Слика 5.34.в приказује Најквистове дијаграме за Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C, уз еквивалентно коло (приказаног у уметку) коришћено за одређивање параметара импедансе. Процењен је низак отпор у преносу наелектрисања, R_{ct} , за Fe/C и FeCu/C (табела 5.13.), што објашњава њихову већу густину струје добијену линеарном волтаметријом у поређењу са Cu/C. Увођење Fe у различите каталитичке системе показало се корисним и есенцијалним за значајно побољшање њихове каталитичке активности према реакцији издвајања кисеоника. На пример, документовано је да присуство Fe^{3+} јона мења карактеристике активних центара Co^{2+} путем електронске интеракције и геометријског ограничења, а то додатно ограничава вишеструку реверзибилну фазну конверзију кобалт оксида током реакције издвајања кисеоника. [130] Присуство Fe у електрокатализатору на бази Cu може побољшати његове перформансе и ефикасност катализе реакције издвајања кисеоника и то повећањем броја ковалентних веза у метал-јонским везама [131]. Коегзистенција оксида бакра и гвожђа показала се корисном за катализу реакције издвајања кисеоника у алкалним срединама [132]. Број активних OER места која Fe заузима, контролисан је снажном интеракцијом Fe са угљеничним материјалом [63,64,121].

Табела 5.13. EIS параметри за реакцију издвајања кисеоника за Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C у 8 M KOH на 1,8 V.

Електрокатализатор	R_e / Ω	R_u / Ω	R_{ct} / Ω	CPE / mF	Q_{dl} / mF
Fe/C	2,4	36,5	23,3	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Cu/C	1,9	15,8	49,7	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
Fe,Cu/C	2,2	19,8	23,8	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

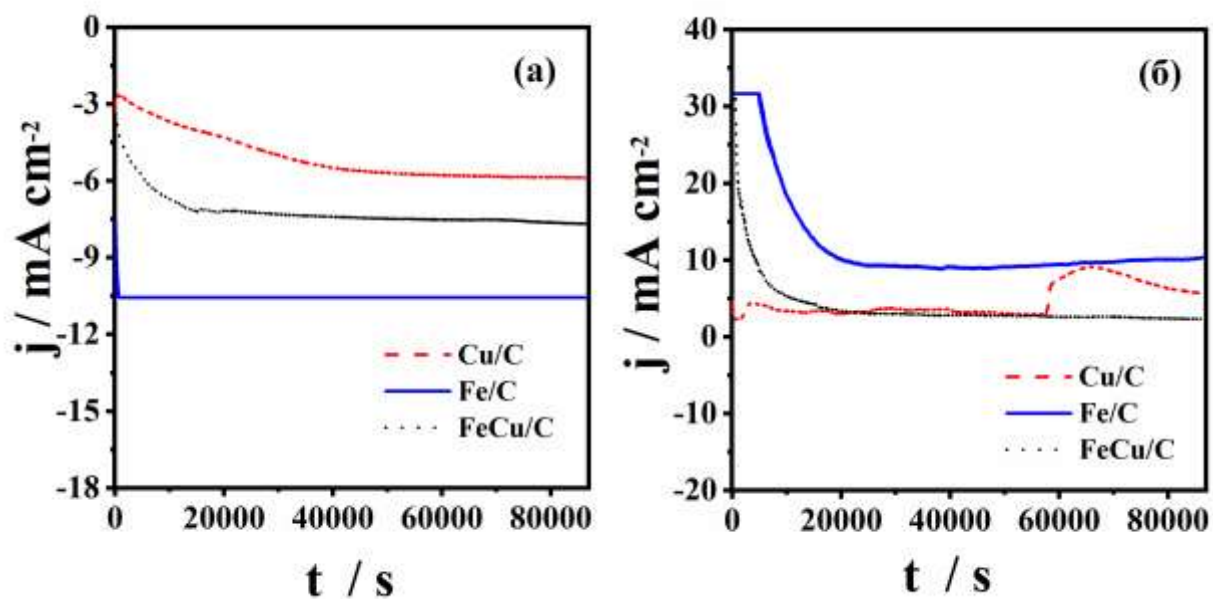
R_e –отпор електролита, R_u –електронски отпор материјала и припадајући капацитет, R_{ct} –отпор преноса наелектрисања, CPE –елемент са константом фазе, Q_{dl} – идеалан кондензатор

5.3.5. Испитивање стабилности електрокатализатора Fe/C, Cu/C и Fe,Cu/C

На крају, тестирана је стабилност перформанси материјала у OER и HER условима и што је приказано на слици 5.35. Један од изазова при коришћењу електрокатализатора на бази прелазних метала јесте очување њихових перформанси током дужег временског периода у хемијски агресивној средини у којој се одвија електролиза воде [19]. Испитивани електрокатализатори овде су показали задовољавајућу стабилност. Конкретно, густина анодне (OER) струје за Fe,Cu/C остала је константна током 24 h. Раније је уочено да су Fe-активне врсте динамички стабилне због процеса растварања и поновног таложења на граници између

електролита и електрокатализатора [63,64,121]. Густина струје за реакцију издвајања кисеоника за Fe/C опадала је током првих 4 h, а потом је благо порасла током времена. Са друге стране, Cu/C је одржавао константну густину струје током реакције издвајања кисеоника током првих 16 h, затим је забележен благи пораст до око 21. сата, након чега је уследио пад до краја хроноамперометријског теста стабилности.

Хроноамперометријска мерења су показала највећу катодну густину струје за Fe/C, што је у складу са волтаметријским подацима. Такође, катодна густина струје Fe/C остала је константна током целог периода мерења (24 h). Слично понашање забележено је и за електрокатализатор FeCu/C, док је Cu/C показао мање стабилну катодну густину струје током хроноамперометријског теста стабилности.



Слика 5.35. Хроноамперометријске криве испитиваних електрокатализатора при (а) HER (-0.35 V) и (б) OER (1.8 V) поларизацији.

6. ЗАКЉУЧАК

Циљ ове докторске дисертације је развој нових, јефтинијих и ефикаснијих електрокатализатора за електролизу воде, са фокусом на производњу зеленог водоника. Како би се то постигло, истраживање је усмерено на синтезу бифункционалних електрокатализатора и то коришћењем директне карбонизације јонских течности које садрже метале (Pt, Ni, Fe, Cu). Ова метода је одабрана због своје једноставности, економичности и могућности прецизног подешавања својстава добијених материјала, као што су морфологија, специфична површина и површинске функционалне групе. Јонске течности су коришћене као извор угљеника и метала, што је омогућило синтезу угљеничних материјала обогаћених наночестицама метала у једном кораку, без потребе за додатним растварачима или компликованим поступцима.

Први корак анализе сваке групе материјала подразумевао је њихову физичко-хемијску карактеризацију како би се добиле детаљне информације о количини присутног метала, саставу, структури и морфологији узорка применом следећих техника: рендгеноструктурна анализа, скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом Х-зрака, трансмисиона електронска микроскопија, инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом, термогравиметријска/диференцијална термална анализа, раманска спектроскопија, фотоелектронска спектроскопија Х-зрака и ВЕТ анализа. Поред ових метода, коришћене су и електрохемијске методе: линеарна и циклична волтаметрија, хроноамперометрија, и електрохемијска импедансна спектроскопија.

У циљу смањења трошкова катализатора, истраживање је усмерено на упоређивање перформанси катализатора базираних на прелазним металима (никлу) са онима базираним на племенитим металима (платини). Резултати су показали да Ni/C катализатори имају значајно боље перформансе за реакцију издвајања водоника у поређењу са Pt/C катализатором. На пример, Ni/C катализатор је постигао густину струје од 10 mA cm^{-2} при потенцијалу од $-0,35 \text{ V}$, док Pt/C није достигао ову вредност у истом опсегу потенцијала. Тафелов нагиб за Ni/C износио је -224 mV dec^{-1} , што је знатно ниже у поређењу са -330 mV dec^{-1} за Pt/C, што указује на бржу кинетику реакције издвајања водоника на Ni/C катализатору. Ni/C катализатор је показао већу капацитивност двојног електричног слоја у поређењу са Pt/C, што указује на већи број активних места на површини катализатора. Ова повећана капацитивност допринела је бољим перформансама Ni/C катализатора током реакције издвајања водоника. Међутим, у реакцији издвајања кисеоника, Pt/C катализатор је показао боље перформансе, што је потврђено густином струје од 10 mA cm^{-2} при потенцијалу од $1,67 \text{ V}$ и Тафеловим нагибом од 129 mV dec^{-1} , а то се може приписати већој ефикасности платине у оксидационим реакцијама. Поред тога, оба материјали су показала стабилност током времена.

Утицај анјона јонских течности на перформансе катализатора такође је испитан. Јонске течности са три различита анјона ($[\text{Bmim}]^+$, $[\text{Hmim}]^+$ и $[\text{Ch}]^+$) су коришћене за припрему Ni/C катализатора. Резултати су показали да анјони имају значајан утицај на структуру и перформансе катализатора. На пример, Ni/C(Hm) катализатор, припремљен са $[\text{Hmim}]^+$ -анјоном, показао је велику специфичну површину ($376,17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) и капацитет двојног електричног слоја ($1,9 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$), што је допринело његовој доброј активности за HER. Ово се може приписати већој порозности и бољој дистрибуцији наночестица метала у овом катализатору. Са друге стране, Ni/C(Ch) катализатор, припремљен са $[\text{Ch}]^+$ -анјоном, показао је највећи степен аморфности угљеничне структуре, што је резултирало већим бројем дефеката и активних места на површини катализатора. Ови дефекти су допринели бољим

перформансама током реакције издвајања водоника, али су такође довели до већег отпора у реакцији издвајања кисеоника, што је резултирало нижим перформансама у овој реакцији.

Утицај различитих прелазних метала (Fe, Cu) на перформансе катализатора такође је испитан. Резултати су показали да Fe/C и Cu/C катализатори имају боље перформансе у реакцији издвајања водоника. Међутим, комбинација Fe и Cu у Fe,Cu/C катализатору резултирала је синергијским ефектом, што је довело до побољшаних перформанси током реакције издвајања кисеоника. Ово се може приписати интеракцији између гвожђа и бакра, која је омогућила бољу адсорпцију реактивних врста и бржи пренос наелектрисања.

На основу добијених резултата, може се закључити да је Ni/C(Hm) катализатор, припремљен са [Hmim]⁻ анионом показао најбоље кинетичке перформансе за реакцију издвајања водоника. Но, потребно је даље побољшање перформанси материјала за практичну примену за катализу реакције издвајања водоника у алкалним воденим електролизерима. С друге стране, за реакцију издвајања кисеоника, Fe,Cu/C катализатор је показао најбоље перформансе, захваљујући синергијском ефекту између гвожђа и бакра. Перформансе овог материјала су упоредиве или боље са материјалима из литературе.

На крају, ова дисертација је показала да је директна карбонизација јонских течности ефикасан метод за припрему јефтиних и ефикасних електрокатализатора за електролизу воде. Ови резултати указују на то да је могуће развити економски исплативе катализаторе који могу заменити племените метале у процесима производње зеленог водоника, чиме се отвара пут ка стабилним и еколошки прихватљивијим енергетским системима.

7. ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. Aversa, V. Petrescu, A. Apicella, I.T. Petrescu, The basic elements of life's, *Am. J. Eng. Appl. Sci.* 9 (2016) 1189–1197. <https://doi.org/10.3844/ajeassp.2016.1189.1197>.
- [2] A.M. Abdalla, S. Hossain, O.B. Nisfindy, A.T. Azad, M. Dawood, A.K. Azad, Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review, *Energy Convers. Manag.* 165 (2018) 602–627. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>.
- [3] A. Mohammadi, M. Mehrpooya, A comprehensive review on coupling different types of electrolyzer to renewable energy sources, *Energy*. 158 (2018) 632–655. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.06.073>.
- [4] H. Tüysüz, Alkaline Water Electrolysis for Green Hydrogen Production, *Acc. Chem. Res.* (2023). <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00709>.
- [5] M. Ji, J. Wang, Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 38612–38635. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.142>.
- [6] H.T. ARAT, M.G. SÜRER, State of art of hydrogen usage as a fuel on aviation, *Eur. Mech. Sci.* 2 (2017) 20–30. <https://doi.org/10.26701/ems.364286>.
- [7] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, A comparative overview of hydrogen production processes, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 67 (2017) 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.
- [8] Nnabuife, S. G., Ugbeh-Johnson, J., Okeke, N. E., & Ogbonnaya, C. Present and projected developments in hydrogen production: a technological review*. *Carbon Capture Science & Technology*, 3, (2022), 100042. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100042>
- [9] M. El-Shafie, Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review, *Results Eng.* 20 (2023) 101426. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101426>.
- [10] M. El-Shafie, S. Kambara, Y. Hayakawa, Hydrogen Production Technologies Overview, *J. Power Energy Eng.* 07 (2019) 107–154. <https://doi.org/10.4236/jpee.2019.71007>.
- [11] N. Mahmood, Y. Yao, J.W. Zhang, L. Pan, X. Zhang, J.J. Zou, Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions, *Adv. Sci.* 5 (2018). <https://doi.org/10.1002/advs.201700464>.
- [12] M. Đurovič, J. Hnát, K. Bouzek, Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review, *J. Power Sources*. 493 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229708>.
- [13] S. Werner, M. Haumann, P. Wasserscheid, Ionic liquids in chemical engineering., *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 1 (2010) 203–230. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100915>.
- [14] K. Ghandi, A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications, *Green Sustain. Chem.* 04 (2014) 44–53. <https://doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>.
- [15] Ehsan Kianfar, Sajjad Mafi, Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis, *Fine Chem. Eng.* 2 (2020) 22–31. <https://doi.org/10.37256/fce.212021693>.
- [16] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, Physicochemical properties

- and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 16593–16600. <https://doi.org/10.1021/jp047480r>.
- [17] J. Milikic, Oliveria C.P. Raisa, A. Tapia, D.M.F. Santos, N. Zdolsek, T. Trtic-Petrovic, M. Vranes, B. Sljukic, Ionic Liquid-Derived Carbon-Supported Metal Electrocatalysts, *Catalysts*. 11 (2021) 632.
- [18] N. Zdolšek, R.P. Rocha, J. Krstić, T. Trtić-Petrović, B. Šljukić, J.L. Figueiredo, M.J. Vujković, Electrochemical investigation of ionic liquid-derived porous carbon materials for supercapacitors: pseudocapacitance versus electrical double layer, *Electrochim. Acta*. 298 (2019) 541–551. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.129>.
- [19] A.G. Wallace, M.D. Symes, Water-Splitting Electrocatalysts Synthesized Using Ionic Liquids, *Trends Chem.* 1 (2019) 247–258. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.03.003>.
- [20] K. Chen, B. Xu, L. Shen, D. Shen, M. Li, L.H. Guo, Functions and performance of ionic liquids in enhancing electrocatalytic hydrogen evolution reactions: a comprehensive review, *RSC Adv.* 12 (2022) 19452–19469. <https://doi.org/10.1039/d2ra02547g>.
- [21] L. Miao, Z. Song, D. Zhu, L. Li, L. Gan, M. Liu, Ionic Liquids for Supercapacitive Energy Storage: A Mini-Review, *Energy and Fuels*. 35 (2021) 8443–8455. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00321>.
- [22] Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C., Patience, G. S. Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *The Canadian journal of chemical engineering*, 98, (2020), 1255-1266. <https://doi.org/10.1002/cjce.23747>
- [23] K. Akhtar, S.A. Khan, S.B. Khan, A.M. Asiri, Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization BT - Handbook of Materials Characterization, in: S.K. Sharma (Ed.), Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 113–145. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4.
- [24] S. Mentus, L. Damjanovic, Fizičko-hemijska analiza, Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2015.
- [25] creative-biostructure.com, <https://www.creative-biostructure.com/scanning-electron-microscope-service.htm> (accessed April 01, 2025).
- [26] C.Y. Tang, Z. Yang, Transmission Electron Microscopy (TEM), Elsevier B.V., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5>.
- [27] C.F. Escalante, C. Fabian, E. Sierra, Fundamentals of transmission electron microscopy, the technique with the best resolution in the world, *Screen*. 9 (2019) 10. https://www.researchgate.net/profile/Cristian-Escalante/publication/330999184_Fundamentals_of_transmission_electron_microscopy_the_technique_with_the_best_resolution_in_the_world/links/5c60490ea6fdccb608b758a5/Fundamentals-of-transmission-electron-microsc.
- [28] C. Berthomieu, R. Hienerwadel, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Photosynth. Res.* 101 (2009) 157–170. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>.
- [29] D. Cialla-May, M. Schmitt, J. Popp, Theoretical principles of Raman spectroscopy, *Phys. Sci. Rev.* 4 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0040>.

- [30] V. Jokanović, Fotoelektronska spektroskopija rendgenskih zraka, in: Instrum. Metod. Ključ Za Razumevanje Nanotehnologije i Nanomedicine, Intenjerska akademija Srbije i Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, 2014.
- [31] M. Jaroniec, M. Kruk, A. Sayari, Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves, Elsevier Masson SAS, 1998. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(98\)81008-2](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(98)81008-2).
- [32] M. Nasrollahzadeh, M. Atarod, M. Sajjadi, S.M. Sajadi, Z. Issaabadi, Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications, 1st ed., Elsevier Ltd., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7>.
- [33] N. Gavrilov, B. Sljukić Paunković, I. Stojković Simatović, Elektroanalitička hemija, Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2022.
- [34] R.D. Armstrong, Impedance spectroscopy, 1988. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(88\)80076-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(88)80076-8).
- [35] A.C. Lazanas, M.I. Prodromidis, Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial, ACS Meas. Sci. Au. 3 (2023) 162–193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>.
- [36] T. Li, W. Hu, Ionic liquid derived electrocatalysts for electrochemical water splitting, Green Energy Environ. 9 (2024) 604–622. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2023.06.004>.
- [37] N. Zdolšek, M. Vujković, Ö. Metin, S. Brković, A. Jocić, A. Dimitrijević, T. Trtić-Petrović, B. Šljukić, Boosting electrocatalysis of oxygen reduction and evolution reactions with cost-effective cobalt and nitrogen-doped carbons prepared by simple carbonization of ionic liquids, Int. J. Hydrogen Energy. 47 (2022) 14847–14858. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.225>.
- [38] D.Y. Li, L.L. Liao, H.Q. Zhou, Y. Zhao, F.M. Cai, J.S. Zeng, F. Liu, H. Wu, D.S. Tang, F. Yu, Highly active non-noble electrocatalyst from Co₂P/Ni₂P nanohybrids for pH-universal hydrogen evolution reaction, Mater. Today Phys. 16 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100314>.
- [39] L. Liao, C. Cheng, H. Zhou, Y. Qi, D. Li, F. Cai, B. Yu, R. Long, F. Yu, Accelerating pH-universal hydrogen-evolving activity of a hierarchical hybrid of cobalt and dinickel phosphides by interfacial chemical bonds, Mater. Today Phys. 22 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100589>.
- [40] Liu, B., Zhao, Y. F., Peng, H. Q., Zhang, Z. Y., Sit, C. K., Yuen, M. F., Zhang, W. J., Nickel–cobalt diselenide 3D mesoporous nanosheet networks supported on Ni foam: an all-pH highly efficient integrated electrocatalyst for hydrogen evolution. Advanced Materials, 29, (2017), 1606521. <https://doi.org/10.1002/adma.201606521>.
- [41] F. Song, W. Li, J. Yang, G. Han, P. Liao, Y. Sun, Interfacing nickel nitride and nickel boosts both electrocatalytic hydrogen evolution and oxidation reactions, Nat. Commun. 9 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06728-7>.
- [42] T. Li, D. Tang, C.M. Li, A high active hydrogen evolution reaction electrocatalyst from ionic liquids-originated cobalt phosphide/carbon nanotubes, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 21786–21792. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.100>.
- [43] G. Liu, B. Wang, P. Ding, Y. Ye, W. Wei, W. Zhu, L. Xu, J. Xia, H. Li, Reactable ionic liquid in situ-induced synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles modified N-doped hollow porous carbon microtubes for boosting multifunctional electrocatalytic activity, J. Alloys Compd. 797 (2019)

- 849–858. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.284>.
- [44] T. Qin, J. Zhao, R. Shi, C. Ge, Q. Li, Ionic liquid derived active atomic iron sites anchored on hollow carbon nanospheres for bifunctional oxygen electrocatalysis, *Chem. Eng. J.* 399 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125656>.
- [45] A. Abouserie, G.A. El-Nagar, B. Heyne, C. Günter, U. Schilde, M.T. Mayer, S. Stojkovikj, C. Roth, A. Taubert, Facile Synthesis of Hierarchical CuS and CuCo₂S₄ Structures from an Ionic Liquid Precursor for Electrocatalysis Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 52560–52570. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13927>.
- [46] C.D. Zappiello, D.M. Nanicuacua, W.N.L. Dos Santos, D.L.F. Da Silva, L.H. Dall'antônia, F.M. De Oliveira, D.N. Clausen, C.R.T. Tarley, Solid Phase Extraction to On-Line Preconcentrate Trace Cadmium Using Chemically Modified Nano-Carbon Black with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane, *J. Braz. Chem. Soc.* 27 (2016) 1715–1726. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160052>.
- [47] A. Marjani, A. Taghvaei Nakhjiri, M. Adimi, H. Fathinejad Jirandehi, S. Shirazian, Modification of polyethersulfone membrane using MWCNT-NH₂ nanoparticles and its application in the separation of azeotropic solutions by means of pervaporation, *PLoS One.* 15 (2020) e0236529. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236529>.
- [48] N. Mojoudi, N. Mirghaffari, M. Soleimani, H. Shariatmadari, C. Belver, J. Bedia, Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55794-4>.
- [49] Z. Liu, Y. Huang, G. Zhao, Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood by ZnCl₂ activation, *BioResources.* 11 (2016) 3178–3190. <https://doi.org/10.15376/biores.11.2.3178-3190>.
- [50] M. Mahmoudian, Y. Khazani, P. Gozali Balkanloo, M. Enayati, Poly(diallyldimethylammonium chloride)-grafted carboxylated-MWCNT as an additive in the polyethersulfone membrane, *Polym. Bull.* 78 (2021) 4313–4332. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03316-y>.
- [51] N.H. Metwally, G.R. Saad, E.A.A. El-Wahab, Grafting of multiwalled carbon nanotubes with pyrazole derivatives: Characterization, antimicrobial activity and molecular docking study, *Int. J. Nanomedicine.* 14 (2019) 6645–6659. <https://doi.org/10.2147/IJN.S182699>.
- [52] M. Moyo, G. Nyamhere, E. Sebata, U. Guyo, Kinetic and equilibrium modelling of lead sorption from aqueous solution by activated carbon from goat dung, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 765–775. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.968217>.
- [53] Y. Liu, X. Liu, W. Dong, L. Zhang, Q. Kong, W. Wang, Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12805-6>.
- [54] Y. Magnin, E. Villiermaux, H. Amara, C. Bichara, R.J.M. Pellenq, Morphology control of metallic nanoparticles supported on carbon substrates in catalytic conditions, *Carbon N. Y.* 159 (2020) 504–511. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.025>.
- [55] S. Claramunt, A. Varea, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, A. Cornet, A. Cirera, The importance of interbands on the interpretation of the raman spectrum of graphene oxide, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 10123–10129. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01590>.

- [56] E.T. Adesuji, L.E. Khalil-Cruz, M. Videa, M. Sánchez-Domínguez, F.R. Costa, D. V. Franco, L.M. Da Silva, G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, J. Li, S.J. Kim, S. Han, H. Chae, From nano to macro: Hierarchical platinum superstructures synthesized using bicontinuous microemulsion for hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta.* 176 (2021) 332–343. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127514>.
- [57] F.B. Growcock, R.J. Jasinski, Time-Resolved Impedance Spectroscopy of Mild Steel in Concentrated Hydrochloric Acid, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 2310–2314. <https://doi.org/10.1149/1.2097847>.
- [58] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275–295. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1).
- [59] Z. Qiu, Y. Ma, G.A. Niklasson, T. Edvinsson, An Electrochemical Impedance Study of Alkaline Water Splitting Using Fe Doped NiO Nanosheets, *Physchem.* 1 (2021) 69–81. <https://doi.org/10.3390/physchem1010005>.
- [60] D. Dasgupta, F. Demichelis, A. Tagliaferro, Electrical conductivity of amorphous carbon and amorphous hydrogenated carbon, *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter; Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.* 63 (1991) 1255–1266. <https://doi.org/10.1080/13642819108205558>.
- [61] C.C. Zhang, S. Hartlaub, I. Petrovic, B. Yilmaz, Raman Spectroscopy Characterization of Amorphous Coke Generated in Industrial Processes, *ACS Omega.* 7 (2022) 2565–2570. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03456>.
- [62] J. Li, S.J. Kim, S. Han, H. Chae, Characterization of sp²/sp³ hybridization ratios of hydrogenated amorphous carbon films deposited in C₂H₂ inductively coupled plasmas, *Surf. Coatings Technol.* 422 (2021) 127514. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127514>.
- [63] D. Mladenović, E. Daş, D.M.F. Santos, A.B. Yurtcan, Š. Miljanić, B. Šljukić, Boosting oxygen electrode kinetics by addition of cost-effective transition metals (Ni, Fe, Cu) to platinum on graphene nanoplatelets, *J. Alloys Compd.* 905 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164156>.
- [64] D. Mladenović, E. Daş, D.M.F. Santos, A. Bayrakçeken Yurtcan, B. Šljukić, Highly Efficient Oxygen Electrode Obtained by Sequential Deposition of Transition Metal-Platinum Alloys on Graphene Nanoplatelets, *Materials (Basel).* 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16093388>.
- [65] Chen, Y.; Ren, Z.; Fu, H.; Zhang, X.; Tian, G. NiSe-Ni_{0.85}Se heterostructure nanoflake arrays on carbon paper as efficient electrocatalysts for overall water splitting. *Small* (2018), 14, 1800763.
- [66] Zhao, X.; Pachfule, P.; Li, S.; Simke, J.R.J.; Schmidt, J.; Thomas, A. Bifunctional electrocatalysts for overall water splitting from an iron/nickel-based bimetallic metal–organic framework/dicyandiamide composite. *Angew. Chem.* (2018), 57, 8921–8926.
- [67] F.R. Costa, D. V. Franco, L.M. Da Silva, Electrochemical impedance spectroscopy study of the oxygen evolution reaction on a gas-evolving anode composed of lead dioxide microfibers, *Electrochim. Acta.* 90 (2013) 332–343. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.043>.
- [68] S.S. Jeon, P.W. Kang, M. Klingenhof, H. Lee, F. Dionigi, P. Strasser, Active Surface Area and Intrinsic Catalytic Oxygen Evolution Reactivity of NiFe LDH at Reactive Electrode Potentials Using Capacitances, *ACS Catal.* 13 (2023) 1186–1196. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04452>.

- [69] R.Q. Guo, C. Zhang, Q. Chen, Y. Yang, N. Li, L. Liu, Study of structure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by HVOF and HVOF, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2351–2356. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.12.022>.
- [70] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, *Mod. Asp. Electrochem.* (2005) 143–248. https://doi.org/10.1007/0-306-46916-2_2.
- [71] C.A. Santini, A. Sebastian, C. Marchiori, V.P. Jonnalagadda, L. Dellmann, W.W. Koelmans, M.D. Rossell, C.P. Rossel, E. Eleftheriou, Oxygenated amorphous carbon for resistive memory applications, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms9600>.
- [72] K. Honda, H. Naragino, Y. Shimai, Control of Electric Conductivity and Electrochemical Activity of Hydrogenated Amorphous Carbon by Incorporating Boron Atoms, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) B207–B215. <https://doi.org/10.1149/2.0261410jes>.
- [73] S. Anantharaj, H. Sugime, S. Noda, Why shouldn't double-layer capacitance (Cdl) be always trusted to justify Faradaic electrocatalytic activity differences?, *J. Electroanal. Chem.* 903 (2021) 115842. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115842>.
- [74] S. Kumar, R. Kumar, N. Goyal, A. Yadav, S. Bm, B. Sahoo, Nickel-Embedded Carbon Nanostructures as Noble Metal-Free Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction, *ACS Appl. Nano Mater.* 7 (2024) 16422–16437. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c02278>.
- [75] K. Lakshmanan, B. Narayanan, V.D. Vijay, S. Gurusamy, Plasma surface treatment for enhanced supercapacitor and oxygen evolution reaction: Single-step preparation of carbon-coated nickel nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 1008 (2024) 176644. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176644>.
- [76] X. Zeng, Y. Ning, H. Guo, N. Xie, R. Yu, Dual template induced assembly of 2D nanosheets to 3D porous Mo₂C/NiFe-NC networkers for electromagnetic wave absorption, *Mater. Today Phys.* 34 (2023) 101077. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2023.101077>.
- [77] W. Cai, X. Luo, Y. Jiang, Z. Liu, J. Li, L. Ma, J. Xiong, Z. Yang, H. Cheng, Nitrogen-doped carbon active sites boost the ultra-stable hydrogen evolution reaction on defect-rich MoS₂ nanosheets, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 2026–2033. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.059>.
- [78] S. Yang, X. Wu, C. Chen, H. Dong, W. Hu, X. Wang, Spherical α -Ni(OH)₂ nanoarchitecture grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials, *Chem. Commun.* 48 (2012) 2773–2775. <https://doi.org/10.1039/c2cc16565a>.
- [79] A. Xie, J. Zhang, X. Tao, J. Zhang, B. Wei, W. Peng, Y. Tao, S. Luo, Nickel-based MOF derived Ni @ NiO/N–C nanowires with core-shell structure for oxygen evolution reaction, *Electrochim. Acta.* 324 (2019) 134814. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134814>.
- [80] Y. Aykut, A. Bayrakçeken Yurtcan, The role of the Pd ratio in increasing the activity of Pt for high efficient hydrogen evolution reaction, *J. Electroanal. Chem.* 921 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116711>.
- [81] X. Tian, Y. Wang, X. Liu, R. Zhu, M. Han, J. Zang, Transition metal nitride/sulfide nanoparticles attached to nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized by modified black powder detonation for efficient overall water splitting, *J. Alloys Compd.* 980 (2024) 173647. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173647>.
- [82] D.M.F. Santos, L. Amaral, B. Sljukic, D. Macciò, A. Saccone, C. Sequeira, Nickel-Cerium

- Electrodes for Hydrogen Evolution in Alkaline Water Electrolysis, ECS Meet. Abstr. MA2013-02 (2013) 749–749. <https://doi.org/10.1149/ma2013-02/10/749>.
- [83] S. Lee, Y.C. Chu, L. Bai, H.M. Chen, X. Hu, Operando identification of a side-on nickel superoxide intermediate and the mechanism of oxygen evolution on nickel oxyhydroxide, *Chem Catal.* 3 (2023) 100475. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.11.014>.
- [84] D.M.F. Santos, L. Amaral, B. Šljukić, D. Macciò, A. Saccone, C.A.C. Sequeira, Electrocatalytic Activity of Nickel-Cerium Alloys for Hydrogen Evolution in Alkaline Water Electrolysis, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F386–F390. <https://doi.org/10.1149/2.016404jes>.
- [85] C.A.C. Sequeira, D.M.F. Santos, B. Šljukić, L. Amaral, Physics of Electrolytic Gas Evolution, *Brazilian J. Phys.* 43 (2013) 199–208. <https://doi.org/10.1007/s13538-013-0131-4>.
- [86] D. Strmcnik, P.P. Lopes, B. Genorio, V.R. Stamenkovic, N.M. Markovic, Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials, *Nano Energy.* 29 (2016) 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.017>.
- [87] F. Sun, Q. Tang, D.E. Jiang, Theoretical Advances in Understanding and Designing the Active Sites for Hydrogen Evolution Reaction, *ACS Catal.* 12 (2022) 8404–8433. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02081>.
- [88] H.J. Niu, L. Zhang, J.J. Feng, Q.L. Zhang, H. Huang, A.J. Wang, Graphene-encapsulated cobalt nanoparticles embedded in porous nitrogen-doped graphitic carbon nanosheets as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 552 (2019) 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.099>.
- [89] X.H. Yan, B.Q. Xu, Mesoporous carbon material co-doped with nitrogen and iron (Fe-N-C): High-performance cathode catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 8617–8622. <https://doi.org/10.1039/c3ta15300b>.
- [90] S. Akula, M. Mooste, J. Kozlova, M. Käärik, A. Treshchalov, A. Kikas, V. Kisand, J. Aruväli, P. Paiste, A. Tamm, J. Leis, K. Tammeveski, Transition metal (Fe, Co, Mn, Cu) containing nitrogen-doped porous carbon as efficient oxygen reduction electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells, *Chem. Eng. J.* 458 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141468>.
- [91] S.Q. Shi, W. Che, K. Liang, C. Xia, D. Zhang, Phase transitions of carbon-encapsulated iron oxide nanoparticles during the carbonization of cellulose at various pyrolysis temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 115 (2015) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.010>.
- [92] Y. Chen, X.F. Zhang, A.J. Wang, Q.L. Zhang, H. Huang, J.J. Feng, Ultrafine Fe₃C nanoparticles embedded in N-doped graphitic carbon sheets for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and xanthine, *Microchim. Acta.* 186 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3769-y>.
- [93] Z. Wen, S. Ci, F. Zhang, X. Feng, S. Cui, S. Mao, S. Luo, Z. He, J. Chen, Nitrogen-enriched core-shell structured Fe/Fe₃C-C nanorods as advanced electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Adv. Mater.* 24 (2012) 1399–1404. <https://doi.org/10.1002/adma.201104392>.
- [94] T. Ahmad, Ascorbic acid assisted synthesis, characterization and catalytic application of copper nanoparticles, *Mater. Sci. Eng. Int. J.* 2 (2018). <https://doi.org/10.15406/mseij.2018.02.00040>.

- [95] G. Zhang, B. Xu, H. Chong, W. Wei, C. Wang, G. Wang, Effect of glyphosate on X-ray diffraction of copper films prepared by electrochemical deposition, *RSC Adv.* 9 (2019) 14016–14023. <https://doi.org/10.1039/c9ra01385g>.
- [96] M. Kumar, V. Bhatt, O.S. Nayal, S. Sharma, V. Kumar, M.S. Thakur, N. Kumar, R. Bal, B. Singh, U. Sharma, CuI nanoparticles as recyclable heterogeneous catalysts for C-N bond formation reactions, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 2857–2864. <https://doi.org/10.1039/c7cy00832e>.
- [97] H. Lv, H. Zhao, T. Cao, L. Qian, Y. Wang, G. Zhao, Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework, *J. Mol. Catal. A Chem.* 400 (2015) 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.02.007>.
- [98] K. Ranganathan, A. Morais, I. Nongwe, C. Longo, A.F. Nogueira, N.J. Coville, Study of photoelectrochemical water splitting using composite films based on TiO₂ nanoparticles and nitrogen or boron doped hollow carbon spheres as photoanodes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 422 (2016) 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.024>.
- [99] S. Bian, X. Li, L. Zhang, L. Wang, J. Wang, Q. Xu, L. Zang, Y. Zhang, L. Sun, Bimetal Cu and Fe modified g-C₃N₄ sheets grown on carbon skeleton for efficient and selective photocatalytic reduction of CO₂ to CO, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109319>.
- [100] Z.K. Yang, Z.W. Zhao, K. Liang, X. Zhou, C.C. Shen, Y.N. Liu, X. Wang, A.W. Xu, Synthesis of nanoporous structured iron carbide/Fe-N-carbon composites for efficient oxygen reduction reaction in Zn-air batteries, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 19037–19044. <https://doi.org/10.1039/C6TA08050B>.
- [101] T. Fujii, F.M.F. De Groot, G.A. Sawatzky, F.C. Voogt, T. Hibma, K. Okada, In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO₂-assisted molecular-beam epitaxy, n.d.
- [102] F. Luo, S. Wagner, W. Ju, M. Primbs, S. Li, H. Wang, U.I. Kramm, P. Strasser, Kinetic Diagnostics and Synthetic Design of Platinum Group Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction Using Reactivity Maps and Site Utilization Descriptors, *J. Am. Chem. Soc.* 144 (2022) 13487–13498. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c01594>.
- [103] S. Chen, L. Brown, M. Levendorf, W. Cai, S.Y. Ju, J. Edgeworth, X. Li, C.W. Magnuson, A. Velamakanni, R.D. Piner, J. Kang, J. Park, R.S. Ruoff, Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy, *ACS Nano* 5 (2011) 1321–1327. <https://doi.org/10.1021/nn103028d>.
- [104] F. Xiao, G.L. Xu, C.J. Sun, M. Xu, W. Wen, Q. Wang, M. Gu, S. Zhu, Y. Li, Z. Wei, X. Pan, J. Wang, K. Amine, M. Shao, Nitrogen-coordinated single iron atom catalysts derived from metal organic frameworks for oxygen reduction reaction, *Nano Energy* 61 (2019) 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.033>.
- [105] Q. Zuo, P. Zhao, W. Luo, G. Cheng, Hierarchically porous Fe-N-C derived from covalent-organic materials as a highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction, *Nanoscale* 8 (2016) 14271–14277. <https://doi.org/10.1039/c6nr03273g>.
- [106] L. Bokobza, J.L. Bruneel, M. Couzi, Raman spectroscopic investigation of carbon-based materials and their composites. Comparison between carbon nanotubes and carbon black, *Chem. Phys. Lett.* 590 (2013) 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.10.071>.

- [107] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- [108] V. Thapliyal, M.E. Alabdulkarim, D.R. Whelan, B. Mainali, J.L. Maxwell, A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes, *Diam. Relat. Mater.* 127 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109180>.
- [109] M.E.G. Lyons, M.P. Brandon, A comparative study of the oxygen evolution reaction on oxidised nickel, cobalt and iron electrodes in base, *J. Electroanal. Chem.* 641 (2010) 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.11.024>.
- [110] R.L. Doyle, M.E.G. Lyons, Kinetics and Mechanistic Aspects of the Oxygen Evolution Reaction at Hydrous Iron Oxide Films in Base, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) H142–H154. <https://doi.org/10.1149/2.015303jes>.
- [111] V.N. Nikolić, M.M. Vasić, J. Milikić, J.F.M.L. Mariano, The Influence of Thermal Treatment on the Formation Mechanism of the Cu, Fe-Containing Nanocomposite Material Synthesized by the Sol–Gel Method, *Phys. Solid State.* 63 (2021) 332–354. <https://doi.org/10.1134/S1063783421020207>.
- [112] Y. Deng, A.D. Handoko, Y. Du, S. Xi, B.S. Yeo, In Situ Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of Cu^{III} Oxides as Catalytically Active Species, *ACS Catal.* 6 (2016) 2473–2481. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00205>.
- [113] B. Šljukić, M. Vujković, L. Amaral, D.M.F. Santos, R.P. Rocha, C.A.C. Sequeira, J.L. Figueiredo, Carbon-supported Mo₂C electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 15505–15512. <https://doi.org/10.1039/c5ta02346g>.
- [114] Y. Wu, H. He, Electrodeposited nickel–iron–carbon–molybdenum film as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline solution, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 1336–1344. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.168>.
- [115] S. Wei, P. Xing, Z. Tang, Y. Wang, L. Dai, Spindle-shaped cobalt-doped iron phosphide anchored on three-dimensional graphene electrocatalysis for hydrogen evolution reactions in both acidic and alkaline media, *J. Power Sources* 555 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232414>.
- [116] L. Gao, X. Zhong, J. Chen, Y. Zhang, J. Liu, B. Zhang, Optimizing the electronic structure of Fe-doped Co₃O₄ supported Ru catalyst via metal-support interaction boosting oxygen evolution reaction and hydrogen evolution reaction, *Chinese Chem. Lett.* (2022) 108085. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2022.108085>.
- [117] A.I. Inamdar, H.S. Chavan, B. Hou, C.H. Lee, S.U. Lee, S.N. Cha, H. Kim, H. Im, A Robust Nonprecious CuFe Composite as a Highly Efficient Bifunctional Catalyst for Overall Electrochemical Water Splitting, *Small* 16 (2020). <https://doi.org/10.1002/smll.201905884>.
- [118] L. Yan, B. Zhang, J. Zhu, Y. Li, P. Tsiakaras, P. Kang Shen, Electronic modulation of cobalt phosphide nanosheet arrays via copper doping for highly efficient neutral-pH overall water splitting, *Appl. Catal. B Environ.* 265 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118555>.
- [119] K.S. Bhat, H.S. Nagaraja, In Situ Synthesis of Copper Sulfide-Nickel Sulfide Arrays on Three-Dimensional Nickel Foam for Overall Water Splitting, *ChemistrySelect* 5 (2020) 2455–2464. <https://doi.org/10.1002/slct.202000026>.

- [120] P. Farinazzo Bergamo Dias Martins, P. Papa Lopes, E.A. Ticianelli, V.R. Stamenkovic, N.M. Markovic, D. Strmcnik, Hydrogen evolution reaction on copper: Promoting water dissociation by tuning the surface oxophilicity, *Electrochem. Commun.* 100 (2019) 30–33. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.01.006>.
- [121] M. Yu, E. Budiyanto, H. Tüysüz, Principles of Water Electrolysis and Recent Progress in Cobalt-, Nickel-, and Iron-Based Oxides for the Oxygen Evolution Reaction, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 61 (2022). <https://doi.org/10.1002/anie.202103824>.
- [122] M. Li, Y. Xiong, X. Liu, X. Bo, Y. Zhang, C. Han, L. Guo, Facile synthesis of electrospun MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction, 2015. <https://doi.org/10.1039/c4nr07243j>.
- [123] D. Nam, G. Lee, J. Kim, Effect of phosphorus vacancies on activity of Fe-doped Nickel phosphide by NaBH_4 reduction for efficient oxygen evolution under alkaline conditions, *J. Ind. Eng. Chem.* 123 (2023) 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.03.035>.
- [124] J. Zhang, L. Hao, Z. Chen, Y. Gao, H. Wang, Y. Zhang, Facile synthesis of Co–Fe layered double hydroxide nanosheets wrapped on Ni-doped nanoporous carbon nanorods for oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface Sci.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.06.199>.
- [125] K. Ram Kumar, T. Maiyalagan, Iron nickel sulphide embedded on multi-walled carbon nanotubes as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline medium, *Ceram. Int.* 49 (2023) 1195–1202. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.097>.
- [126] T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, *Sci. Rep.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep13801>.
- [127] A. Damjanovic, A. Dart, M. Bocws, 791 to 814. Pergamon Prm Ltd, 1966.
- [128] D. Mladenović, A. Mladenović, D.M.F. Santos, A.B. Yurtcan, Š. Miljanić, S. Mentus, B. Šljukić, Transition metal oxides for bifunctional ORR/OER electrocatalysis in unitized regenerative fuel cells, *J. Electroanal. Chem.* 946 (2023) 117709. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117709>.
- [129] S. Anantharaj, S.R. Ede, K. Karthick, S. Sam Sankar, K. Sangeetha, P.E. Karthik, S. Kundu, Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: Revisiting activity parameters with a critical assessment, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 744–771. <https://doi.org/10.1039/c7ee03457a>.
- [130] S.F. Hung, Y.Y. Hsu, C.J. Chang, C.S. Hsu, N.T. Suen, T.S. Chan, H.M. Chen, Unraveling Geometrical Site Confinement in Highly Efficient Iron-Doped Electrocatalysts toward Oxygen Evolution Reaction, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701686>.
- [131] F. Xu, G. Qian, W. Chen, L. Luo, F. Shen, S. Yin, Copper-Iron Selenides Ultrafine Nanowires as Cost-Effective Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction at Large-Current-Density, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 19595–19602. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04625>.
- [132] C. Ye, Z. Wang, Y. Shen, Preparation of Iron-Copper Oxalates and Oxides for the Oxygen Evolution Reaction, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 064503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac7259>.

8. БИОГРАФИЈА АУТОРА

Јелена М. Георгијевић (рођ. Косијер) рођена је 1992. године у Београду, Република Србија. Дванаесту београдску гимназију у Београду завршила је 2011. године. Основне академске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписала је школске 2011/2012. године. Дипломирала је 2016. године са средњом оценом 8,68 и оценом 10 на одбрани дипломског рада. Тема дипломског рада била је „Електроаналитичко одређивање бромида“. Школске 2016/2017. године уписала је мастер академске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, које је завршила 2017. године са просечном оценом 9,33 и оценом 10 на одбрани мастер рада. Тема мастер рада била је „Церијум диоксид допиран никлом као катализатор за реакцију редукције кисеоника“.

Докторске академске студије уписала је школске 2017/2018. године на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Од септембра 2017. године волонтира у Лабораторији за физичку хемију, Института за нуклеарне науке „Винча“ - Институт од националног значаја за Републику Србије, док је од новембра 2017. године укључена у рад групе за водоничну енергију, као истраживач приправник. Запослена је на пројекту Водонична енергија - развој нових материјала: електролитичко добијање водоника, водоничне горивне ћелије, изотопски ефекти, број ОИ 172045, финансираног од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије. Од децембра 2020. године добија звање истраживач сарадник.

Одлуком Већа научних области природних наука Универзитета у Београду на седници одржаној 31. октобра 2019. године, дата је сагласност на предлог теме за израду докторске дисертације под називом „Бифункционални електрокатализатори за електролизу воде добијени директном карбонизацијом јонских течности са металом (Pt, Ni, Fe, Cu)“ под менторством др Биљане Шљукић Паунковић, редовног професора на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду и др Гвоздена Тасића, вишег научног сарадника у Институту за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србије.

Публикације проистекле из докторске дисертације

Рад у врхунском међународном часопису M21:

1. **Georgijević, J.**, Milikić, J., Aykut, Y., Zdolšek, N., Santos, D. M.F., Bayrakçeken, A., Šljukić, B. Fe, Cu-decorated carbon material produced from ionic liquids as resourceful electrocatalyst for water splitting, Journal of Electroanalytical Chemistry, 967, (2024), 118455. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118455>.

Рад у истакнутом међународном часопису (M22):

1. **Georgijević, J.**, Zdolšek, N., Vasić, M., Milikić, J., Vraneš, M., Jugović, D., Santos, D. M.F., Šljukić, B. Bifunctional electrocatalysts for alkaline water electrolysis derived from metal-containing ionic liquids, Processes, 13 (2025), 623. <https://doi.org/10.3390/pr13030623>.

Саопштење са међународног научног скупа штампан у целини (M33):

1. **Georgijević, J.**, Milikić, J., Zdolšek, N., Perović, I., Brković, S., Mitrović, S., Šljukić, B. Iron, cobalt dual doped carbon electrocatalyst for efficient water splitting, 30th International conference ecological truth and environmental research – EcoTER'23, 20-23 June 2023, Stara planina.

Саопштења са међународног научног скупа штампана у изводу (M34):

1. **Georgijević, J.**, Milikić, J., Zdolšek, N., Brković, S., Perović, I., Laušević, P., Šljukić, B. In-situ grafting of Fe and Cu nanoparticles on carbon for electrolytic hydrogen production, 9. simpozijum Hemija i zaštita životne sredine EnviroChem 2023, 4-7 Jun 2023, Kladovo

Остали научни радови и саопштења кандидата**Рад у врхунском међународном часопису (M21):**

1. Maslovara, S., Anićijević, D. V., Brković, S., **Georgijević, J.**, Tasić, G., Kaninski, M. M. *Experimental and DFT study of CoCuMo ternary ionic activator for alkaline HER on Ni cathode*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 839, (2019), 224-230. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.044>.
2. Mitrović, S, Brković, S, Živković, S, Zdolšek, N, Seović, M, **Georgijević, J.**, Perović, I. *From E-Waste to Hydrogen Evolution: Harnessing Recycled Precious Metals for Catalytic Efficiency in Hydrogen Evolution Reactions*, Materials, 16, (2023); 6795. <https://doi.org/10.3390/ma16206795>.

Рад у истакнутом националном часопису (M52):

1. Seović, M., Perović, I., Brković, S., Zdolšek, N., Mitrović, S., **Georgijević, J.**, Tasić, G. *Energy transition and hydrogen evolution*, Ecologica, 30, (2023), 563-568. <https://doi.org/10.18485/ecologica.2023.30.112.8>.

Саопштења са међународног научног скупа штампана у целини (M33):

1. Savić, B., Brdarić, T., Mihajlović, I., Milutinović, S., Pijović, M., **Georgijević, J.**, Tasić, G. *Monte Carlo simulation as an alternative approach for estimation of uncertainty measurement of 2,4 dimethylphenol*, 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 24-28 September 2018., Belgrade, Serbia.
2. Brković, S., Zdolšek, N., Perović, I., Tasić, G., Seović, M., Mitrović, S., **Georgijević, J.** *Novel carbon material for OER in various electrolyte solutions*, 30th International conference ecological truth and environmental research – EcoTER'23, 20-23 June 2023, Stara planina.
3. Zdolšek, N., Perović, I., Brković, S., Seović, M., **Georgijević, J.**, Mitrović, S., Laušević, P. *The effect of different type of electrolytes on the discharge capacity of Zn-air batteries*, 30th International conference ecological truth and environmental research – EcoTER'23, 20-23 June 2023, Stara planina.
4. Pijović Radovanović, M., Seović, M., Perović, I., Zdolšek, N., **Georgijević, J.**, Laušević, P., Brković, S. *Efficient removal of rhodamine b from aqueous solutions using carbonized waste car tires: characterization and adsorption studies*, 31st International conference ecological truth and environmental research – EcoTER'24, 18-21 June 2024, Sokobanja, Serbia.
5. Brković, S., Zdolšek, N., Perović, I., Seović, M., Laušević, P., **Georgijević, J.**, Čebela, M. *Enhancing oxygen evolution: the electrocatalytic power of ag-doped bismuth ferrite*, 31st International conference ecological truth and environmental research – EcoTER'24, 18-21 June 2024, Sokobanja, Serbia.

6. Mitrović, S., Brković, S., Seović, M., Zdolšek, N., Laušević, P., **Georgijević, J.**, Perović, I. *Recycling electronic waste cpus for enhanced hydrogen and oxygen evolution: an eco-friendly leaching approach*, 31st International conference ecological truth and environmental research – EcoTER'24, 18-21 June 2024, Sokobanja, Serbia.
7. Brković, S., Laušević, P., Perović, I., Seović, M., Pijović Radovanović, M., **Georgijević, J.**, Zdolšek, N. *A novel dual-doped carbon electrocatalyst for enhanced oxygen reduction reaction*, 17th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 23-27 September 2024, Belgrade, Serbia
8. Seović, M., Brković, S., Zdolšek, N., Laušević, P., Mitrović, S., **Georgijević, J.**, Perović, I. *From peel to power: activated carbon for supercapacitors from lemon peel waste*, 17th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 23-27 September 2024, Belgrade, Serbia

Саопштења са међународног научног скупа штампана у изводу (M34):

1. Katnić, Đ., Milivojević, M., Marinković, A., Kostić, M., **Georgijević, J.**, Pijović, M. *Optimization of biocomposite composition for efficient adsorption of nickel (II) ions*, 17th Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, 5-7 December 2018, Beograd.
2. Sljukic, B., Figueiredo, F., Fuentes, R., **Georgijevic, J.**, Milikic, J., Santos, D., *Nickel-Doped Ceria Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Evolution in Alkaline Media*, 25th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, 12-15 May, 2019, Toledo, Spain.
3. Perović, I., Brković, S., Tasić, G., Zdolšek, N., Seović, M., **Georgijević, J.**, Mitrović, S. *Uticaj primene jonskih aktivatora na bazi d-metala na energetsku efikasnost procesa dobijanja vodonika alkalnom elektrolizom*, Savremena stremljenja u elektrohemiji u procesu prelaska na obnovljive izvore energije: Naučni skup posvećen 100-godišnjici rođenja inostranog člana SANU Dž. O'M. Bokrisa, 5. jun 2023., Beograd

Саопштења са скупа националног значаја штампана у изводу (M64):

1. Tošić, M., Nikolić, Ž., **Georgijević, J.**, Brdarić, T., Tasić, G., Nikolić, V., Milovanović, D., Marčeta Kaninski, M. *Odredjivanje sadržaja BTEX jedinjenja u uzorcima građevinskog materijala I otpada sa mineralnim uljima kao glavnom komponentom, metodom GC/MS Headspace* *Determination of the BTEX compounds in building materials and waste samples containing mineral oils as the main component using Headspace GC/FID*, 8th Symposium, Chemistry and Environmental Protection, 30. maj-01. jun 2018., Krusevac, Srbija.
2. Savić, B., Grce, A., Brdarić, T., **Georgijević, J.**, Ječmenica Dučić, M., Rajčić, B., Marčeta Kaninski, M. *Determination of the BTEX compounds in concrete using Headspace GC-FID*, 8th Symposium, Chemistry and Environmental Protection, 30. maj-01. jun 2018., Krusevac, Srbija.

9. ПРИЛОЗИ

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Јелена Георгијевић _____

број индекса _____ 302/2017 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Бифункционални електрокатализатори за електролизу воде добијени директном карбонизацијом јонских течности са металом (Pt, Ni, Fe, Cu)

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада**Име и презиме аутора Јелена ГеоргијевићБрој индекса 302/2017Студијски програм докторске академске студије физичке хемијеНаслов рада Бифункционални електрокатализатори за електролизу воде добијени директном карбонизацијом јонских течности са металом (Pt, Ni, Fe, Cu)Ментор др Биљана Шљукић Паунковић, ред. проф. и др Гвозден Тасић, виши научни сарадникПотписани/а Јелена Георгијевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.**Изјава о коришћењу**

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

Бифункционални електрокатализатори за електролизу воде добијени директном карбонизацијом јонских течности са металом (Pt, Ni, Fe, Cu) која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
- ☒ 3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

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.