

INTERMETALNE FAZE PRELAZNIH METALA KAO KATODE U PROCESU ELEKTROLITIČKOG DOBIJANJA VODONIKA

Božidar Đ. Cekić^a, Dragica. Lj. Stojić^b, Milica P. Marčeta-Kaninski^b, Vasil J. Koteski^a, Jelena N. Belošević - Čavor^a
^aLaboratorija za fiziku, ^bLaboratorija za fizičku hemiju, Institut za nuklearne nauke "Vinča", P. fah 522, 11 001 Beograd, SCG

Sadržaj – Kao katode u procesu elektrolitičkog dobijanja vodonika u ovom radu su korišćene intermetalne faze prelaznih metala gvožđa i kobalta sa hafnijumom, Hf_2Fe i Hf_2Co . Dobijena su značajna smanjenja utroška energije u odnosu na katode koje se primenjuju u industrijskim procesima, Fe i Ni.

1. UVOD

U svakodnevnom životu nama je na svakom koraku potrebna energija. Dakle, pokretač svega je energija. Ako znamo da danas na zemlji živi 6 milijardi ljudi, a procena je da će za 100 godina živeti više nego duplo, zaključak je da će biti potrebne ogromne količine energije.

Danas više od 90 % energije dobijamo iz fosilnih rezervi. Problem sa njima je da one ne predstavljaju obnovljive izvore energije. Sa današnjom potrošnjom ove energije, sirova nafta, naše najvažnije gorivo, će trajati još samo 40 do 50 godina. Zato se danas intenzivno radi i na drugim izvorima energije, tzv. obnovljivim izvorima energije. Termin obnovljiva energija znači da se ne koristi energija iz konačnih zaliha već se generiše u nekom cikličnom procesu. Obnovljivim izvorima se smatraju energija sunca, vetra i vode. Vodonik, kao energetski medijum, je savršena veza između ovih opcija obnovljivih izvora energije. Njegova proizvodnja i korišćenje uklapa se u koncept održivog razvoja.

Vodonik se može koristiti kao energetski medijum za "skladištenje" energije, slično kao što danas koristimo prirodni gas. Čist H_2 kao prenosilac energije ne postoji u prirodi kao takav i ne može se eksploatisati kao fosilna goriva, već se mora dobiti iz jedinjenja kao što su voda, glukoza, metan. Zbog toga se vodonik naziva sekundarnim nosiocem energije (potrebna je primarna energija da bi se proizveo). Ekološke prednosti vodonika, ako se koristi u niskotemperaturnim gorivnim ćelijama (kao što su PEM), je da se štetne emisije izbegavaju u potpunosti. U procesu dobijanja energije iz vodonika i kiseonika u gorivnoj ćeliji jedina izlazna komponenta je voda.

Trenutno se u svetu svake godine proizvede 500 milijardi kubnih metara vodonika, uglavnom u hemijskoj i petrohemijskoj industriji. Može se dobiti iz fosilnih izvora (kao nus proizvod), zatim iz obnovljivih izvora, nuklearnih izvora i biološkim metodama.

Dobijanje vodonika elektrolizom iz vode, danas kao i u bliskoj budućnosti, predstavlja jedini proces od praktičnog značaja među svim postojećim alternativama. Proces elektrolize alkalnih vodenih rastvora je u komercijalnoj upotrebi više od 80 godina. Ograničavajući faktor u širokoj primeni ove metode za dobijanje vodonika je veliki utrošak električne energije ($4.5-5 \text{ kWh/m}^3 H_2$). Razvoj infrastrukture vodonika kao energetskog medijuma predstavlja veliko polje naučnih istraživanja. Smanjenje utroška energije u procesu elektrolitičkog dobijanja vodonika je danas od primarnog značaja i istraživanja su usmerena ka tome da se poveća

efikasnost elektrolitičkog procesa. U ovom radu poboljšanje efikasnosti elektrolitičkog procesa dobijeno je upotrebom različitih katodnih materijala odnosno specifičnom kombinacijom intermetalnih faza prelaznih metala.

2. TEORIJSKE OSNOVE

Elektrokatalitička aktivnost u reakciji katodnog razvijanja vodonika i d -elektronska konfiguracija metala ili intermetalnih faza su u bliskoj korelaciji. Maksimalnu vrednost elektrokatalitičke aktivnosti pokazuju katodni materijali sa približno d^8 -elektronskom konfiguracijom [1]. Po Brewer-ovoj teoriji [2] intermetalne faze sa kombinacijom prelaznih metala od kojih je jedan tzv. hipo- d -metal (manje od pet d -elektrona) a drugi tzv. hiper- d -metal (više od pet d -elektrona) imaju približno optimalnu d -elektronsku konfiguraciju i stoga pokazuju dobra elektrokatalitička svojstva. Visoke elektrokatalitičke aktivnosti se u nekim slučajevima mogu dodatno objasniti sposobnošću apsorbovanja vodonika po celoj zapremini katodnog materijala [3].

Rezultati merenja perturbovanih ugaonih korelacija ukazuju da vodonik ima afinitet prema specifičnim intersticijalnim mestima u kristalnoj strukturi ispitivanih intermetalnih jedinjenja [4]. Prisustvo vodonika drastično menja magnetne osobine ovih jedinjenja. Mesbauerovi spektri, kao i merenja magnetne susceptibilnosti ukazuju na to da hidridi ovih intermetalnih faza poseduju neuređeni (spin-like) magnetizam [5]. Polikristalna jedinjenja Hf_2Fe i Hf_2Co kristalizuju u kubnu Ti_2Ni strukturu (prostorna grupa $Fd3m$) sa 96 atoma u jediničnoj ćeliji. 32 Fe (Co) atoma se nalaze na pozicijama 32e, dok 64 Hf atoma su raspoređena na 16c (Hf1) i 48f (Hf2) poziciji. Parametri jedinične ćelije za Hf_2Fe i Hf_2Co su: $a = 12,033 \text{ \AA}$ i $a = 12,084 \text{ \AA}$, respektivno, za neodgrejane uzorke [6, 7].

Ovi intermetalici pripadaju grupi binarnih sistema formiranih između hipo (Ti, Zr, Hf) i hiper d -prelaznih metala (Fe, Co, Pd, Pt). Pored ostalog, oni su intenzivno ispitivani u prošlosti kao potencijalni sistemi za skladištenje vodonika, pošto formiraju hidride sa odnosom vodonik-metal $H/M > 1$, na relativno niskim temperaturama ($T \sim 300 \text{ K}$) i visokim pritiscima ($> 1 \text{ kPa}$) [8].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Ekperimenti su rađeni u elektrolitičkoj ćeliji od pleksi stakla [9] sa jasno definisanom geometrijom i međuelektrodnim rastojanjem od 10 mm. Kao katode su korišćena intermetalna jedinjenja, a kao anoda Ni. Za elektrolit je uzet 30 wt. % KOH koji se obično koristi u industrijskim elektrolizerima. Vodonik koji se razvijao na katodi punio je određenu zapreminu u vodenom U - manometru. Pri konstantnoj struji u eksperimentu su praćeni parametri: vreme, t (s), potrebno da razvijeni vodonik napuni

sud i pri svakom eksperimentu meren je napon na elektrodama, U (V). Eksperimenti su rađeni u temperaturskom rasponu od 256 do 348 K i opsegu gustina struja $30 - 500 \text{ mA cm}^{-2}$. Kao katode u procesu upotrebljavani su navedena intermetalna jedinjenja, Hf_2Fe i Hf_2Co , a anoda je bila od nikla kako je navedeno. Katode su pripremljene specijalnim termometalurškim procesom i dobro ispolirane pre upotrebe.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati su obrađivani na osnovu relacije za utrošak električne energije u elektrolitičkom procesu

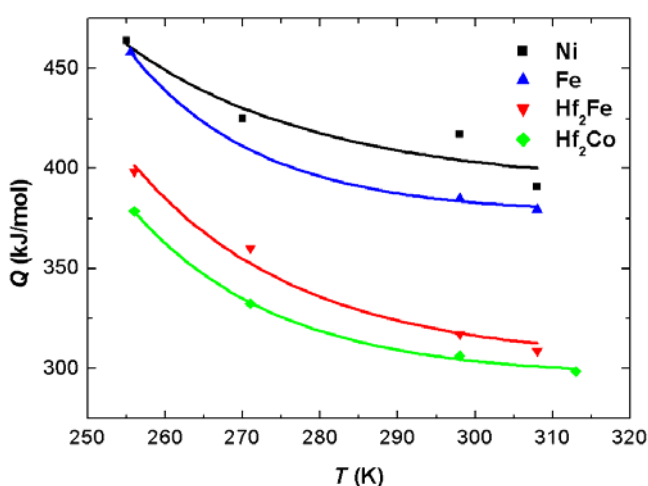
$$Q = I \times U \times t \quad (1)$$

gde je Q (kJ/mol) energija, I (A) ukupna struja u ćeliji, U (V) ukupan napon u ćeliji i t (s) vreme potrebno da izdvojeni vodonik napuni određenu zapreminu U-manometra. Deo dobijenih rezultata za naznačenu temperaturu i gustinu struje, dat je u tabeli 1 (potrošnja energije je preračunata u $\text{kWh/m}^3 \text{H}_2$).

Tabela 1. Potrošnja energije ($T=323 \text{ K}$, $i = 40 \text{ mAcm}^{-2}$)

Q (kWh/m ³ H ₂)	
Hf ₂ Fe	3,18
Hf ₂ Co	3,50
Fe	4,93
Ni	4,94

Rezultati u tabeli 1 pokazuju da upotreba intermetalnih faza ima prednost u odnosu na konvencionalne katode, Fe i Ni, koje se upotrebljavaju u industrijskim elektrolizerima s obzirom na smanjen utrošak energije pri dobijanju vodonika. Slika 1 daje rezultate istraživanja za ispitivane katodne materijale, za naznačenu gustinu struje i u celom ispitivanom opsegu temperature. Na slici su intermetalna jedinjenja upoređena sa katodama od Fe i Ni.



Sl. 1. Utrošak energije u funkciji temperature

Na osnovu teorije se očekuje, s obzirom da su u pitanju intermetalna jedinjenja sastavljena od tzv. hipo-d-metalna (Hf) i hiper-d-metalna (Fe, Co), da ona imaju bolja elektrokatalitička svojstva u odnosu na konvencionalne

elektrode, Fe i Ni. To je u ovom radu i eksperimentalno potvrđeno.

Ab-inicio proračuni su izvršeni koristeći metod linearizovanih proširenih ravnih talasa (LAPW), koji je implementiran u programskom paketu WIEN97[10]. Preliminarni rezultati proračuna za intermetalna jedinjenja Hf_2Fe i Hf_2Co pokazuju da transfer naelektrisanja može da igra značajnu ulogu u tumačenju eksperimentalnih rezultata [11]. Zbog arbitrarnog izbora tzv. muffin-tin sfera kod LAPW metoda, nije jednostavno doneti definitivan zaključak o transferu naelektrisanja između konstituenata ovih jedinjenja. Međutim, naši rezultati pokazuju da je l-dekompozicija naelektrisanja (l je orbitalni kvantni broj) kod oba intermetalna jedinjenja gotovo identična (sa izuzetkom jednog dodatnog d-elektrona Co u odnosu na Fe). Ovo bi moglo da objasni njihovu relativno sličnu elektrokatalitičku aktivnost u poređenju na primer sa niklom (Slika 1). Proračunata elektronska gustina stanja na Fermijevom nivou za Hf_2Fe i Hf_2Co , veličina koja se takođe može dovesti u vezu sa elektrokatalitičkom aktivnošću, je takođe gotovo identična za oba jedinjenja. [12].

U našim budućim proračunima, biće interesantno ipitati stabilnost ovih kao i izostruktornog jedinjenja Hf_2Rh , iz razloga što se kod Hf_2Rh može očekivati porast elektrokatalitičke aktivnosti u odnosu na do sada ispitivana jedinjenja. Da bismo to postigli planiramo da proširimo naše proračune na računanje entalpija formiranja ove klase intermetalika.

Eksperimentalno dobijene elektrokatalitičke efikasnosti primenjenih katodnih materijala i dalji teorijski proračuni mogu ukazati na puteve nalaženja efikasnijih katodnih materijala što je u skladu sa istraživanjima vezanim za povećanje efikasnosti elektrolitičkog procesa za proizvodnju vodonika.

LITERATURA

- [1] M. M. Jakšić, C.M. Lačnjevac, B. N. Grgur and N. V.Krstajić, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 3 (2000) 169-182.
- [2] L. Brewer, In: V. F. Zackay (Ed.), *High-strength materials*, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1965, pp. 12-103.
- [3] B. E. Conway, L. Bai and M. A. Sattar, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12 (1987) 607-621.
- [4] S. Koički, B. Cekić, N. Ivanović, M. Manasijević, D. Babić, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 13-20.
- [5] A. Baudry, P. Boyer, L. P. Ferreira, S. W. Harris, S. Miraglia and L. Pontonnier, *J. Phys. Condens. Matter*, 4 (1992) 5025-5036.
- [6] B. Cekić, B. Prelesnik, S. Koički, D. Rodić, M. Manasijević, N. Ivanović, *J. Less-Common Metals*, 171 (1991) 9-16.
- [7] B. Cekić, N. Ivanović, V. Koteski, S. Koički, M. Manasijević, *J. Phys. Condens. Matter.*, 16 (2004) 3015-3026.
- [8] D. Mukai, H. Miyata and K. Aoki, *J. Alloys and Compounds*, 417 (1999) 293-295.
- [9] M. P. Marčeta Kaninski, A. D. Maksić, D. Lj. Stojić, Š. S. Miljanić, *J. Power Sources*, 118 (2003) 315- 319.
- [10] P. Blaha., K. Schwarz., i J. Luitz, WIEN97, Karlheinz Schwartz, Techn. Univ. Wien, Austria, 1999, ISBN 3-9501031-0-4.

- [11] D. Lj. Stojić, B. Đ. Cekić, A. D. Maksić, M. P. Marčeta Kaninski, Š. S. Miljanić, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005) 21-28.
- [12] P. C. Searson., P. V. Nagarkar, and R. M. Latanision, *Int. J. Hydrogen Energy* 14, 2 (1989) 131-136.

Abstract - In this paper intermetallic phases of transition metals iron and cobalt with hafnium, Hf_2Fe and Hf_2Co , were used as cathode materials in the electrolytic hydrogen production. Significant decreases in energy consumption

were observed in comparison with the industrial cathode materials, Fe and Ni.

INTERMETALLIC PHASES OF TRANSITION METALS AS CATHODES IN THE ELECTROLYTIC HYDROGEN PRODUCTION PROCESS

Božidar Cekić, Dragica Stojić, Milica Marčeta-Kaninski,
Vasil Koteski, Jelena Belošević – Čavor