

Упознај

електрохемију кроз

Београдску школу електрохемије



Meet electrochemistry through Belgrade School of Electrochemistry



МУЗЕЈ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
MUSEUM OF SCIENCE AND TECHNOLOGY



Институт за хемију,
технолозију и металургију



СРПСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЕТНОСТИ
Галерија науке и технике

2020

година
електрохемије
YEAR OF ELECTROCHEMISTRY



ИЗЛОЖБУ ПРИРЕЂУЈУ / EXHIBITION PRESENTED BY



Музеј науке и технике – Београд
Museum of Science and Technology – Belgrade



Институт за хемију, технологију и металургију,
Универзитет у Београду
Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy,
University of Belgrade



Галерија науке и технике САНУ
Gallery of Science and Technology SASA

АУТОР ИЗЛОЖБЕ / EXHIBITION AUTHOR

Александар Декански / Aleksandar Dekanski

КОАУТОР / CO-AUTHOR

Мила Крстајић Пајић / Mila Krstajić Pajić

ДИЗАЈН ПОСТАВКЕ / EXHIBITION DESIGN

Милош Јанковић / Miloš Janković

ОРГАНИЗАЦИЈА / ORGANIZATION

Ања Радаковић / Anja Radaković

Бојана Божић Хреља / Bojana Božić Hrelja

Јасмина Ковачевић / Jasmina Kovačević

САРАДНИЦИ / ASSOCIATES

Растко Василић, Милица Вујковић, Наташа Вукићевић,
Весна Грекуловић, Невенка Елезовић, Александар
Јовановић, Драгана Југовић, Петар Лаушевић, Даниел
Мијаиловић, Славко Ментус, Марија Весна Николић,
Ивана Перовић, Ксенија Поповић, Вук Радмиловић,
Велизар Станковић, Сања Стевановић, Ивана Стојковић
Симатовић и Саша Шепец.

Rastko Vasilic, Milica Vujkovic, Nataša Vukićević, Vesna
Grekulović, Nevenka Elezović, Aleksandar Jovanović,
Dragana Jugović, Petar Laušević, Daniel Mijailović, Slavko
Mentus, Maria Vesna Nikolić, Ivana Perović, Ksenija Popović,
Vuk Radmilović, Velizar Stanković, Sanja Stevanović, Ivana
Stojković Simatović and Saša Šepec.

ТЕХНИЧКА РЕАЛИЗАЦИЈА / TECHNICAL REALIZATION

Дејан Крстевски / Dejan Krstevski

ЕКСПОНАТЕ УСТУПИЛИ / EXHIBITS LOANED BY



СИГМА Кула д.о.о. /
SIGMA Kula Ltd



Serbia Zijin Copper d.o.o. Bor



Стублина д.о.о, Стојник,
Аранђеловац / Stublina Ltd,
Stojnik, Arandelovac

СПОНЗОР / SPONSORED BY

СИГМА Кула д.о.о. / SIGMA Kula Ltd

ДОНАТОРИ ИЗЛОЖБЕ / EXHIBITION DONORS

Проф. др Зорица Стојановић, Нови Сад /
Prof. Zorica Stojanović, PhD, Novi Sad

Др Валентина Радуловић,
Фармацеутски факултет, Универзитета у Београду /
Valentina Radulović, PhD
Faculty of Pharmacy, University of Belgrade

Академик Славко Ментус, Београд /
Academician Slavko Mentus, Belgrade

Др Александар Декански, Београд /
Aleksandar Dekanski, PhD, Belgrade

и особа која је желела да остане анонимна /
and a person who wishes to remain anonymous

ПУБЛИКАЦИЈУ ИЗДАЈЕ / PUBLISHED BY

Институт за хемију, технологију и металургију,
Универзитет у Београду, Институт од националног
значаја за Републику Србију

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University
of Belgrade, National Institute of the Republic of Serbia

Музеј науке и технике – Београд

Museum of Science and Technology – Belgrade

ЗА ИЗДАВАЧА / FOR THE PUBLISHER

Јасмина Стевановић / Jasmina Stevanović
Рифат Куленовић / Rifat Kulenović

АУТОРИ ТЕКСТОВА / AUTHORS OF TEXTS

Милка Аврамов-Ивић, Јелена Бајат, Бранимир Гргур,
Александар Декански, Владислава Јовановић,
Владимир Јовић, Јелена Ловић, Весна Мишковић
Станковић, Небојша Николић, Игор Пашти, Милица
Гвозденовић и Валентина Радуловић.

Milka Avramov-Ivić, Jelena Bajat, Branimir Grgur, Aleksandar
Dekanski, Vladislava Jovanović, Vladimir Jović, Jelena Lović,
Vesna Mišković Stanković, Nebojša Nikolić, Igor Pašti, Milica
Gvozdenović and Valentina Radulović.

УРЕДНИК / EDITOR

Александар Декански / Aleksandar Dekanski

ГРАФИЧКИ ДИЗАЈН / GRAPHIC DESIGN

Милош Јанковић / Miloš Janković

ФОТОГРАФИЈЕ / PHOTOGRAPHS

Александар Декански / Aleksandar Dekanski
Милош Јуришић / Miloš Jurišić

ЛЕКТУРА И ПРЕВОД / PROOFREADING AND TRANSLATION

Катарина Спасић / Katarina Spasić

ШТАМПА / PRINTED BY

Бирограф, Земун / Birograf, Zemun

ТИРАЖ / PRINT RUN

300



Li-ion B
3.81V
APN:

2020  Година
електрохемије
YEAR OF ELECTROCHEMISTRY

Изложба је део пројекта **Упознај електрохемију**, пројекта промоције науке подржаног од стране Центра за промоцију науке, Београд

This exhibition is part of the project **Meet Electrochemistry**, a science-promotion project supported by the Centre for the Promotion of Science, Belgrade



Пројекат Упознај електрохемију реализују:
The project Meet Electrochemistry is realized by:



Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду
Институт од националног значаја за Републику Србију
Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade
National Institute of the Republic of Serbia



Музеј науке и технике – Београд
Museum of Science and Technology – Belgrade



Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду
Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade



Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду
Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade



Институт за мултидисциплинарна истраживања, Универзитет у Београду
Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade



Српско хемијско друштво
Serbian Chemical Society

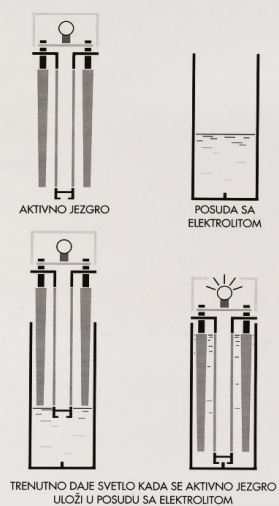


Садржај Content

Шта је електрохемија?	5
What is electrochemistry?	17
Електрохемијски извори електричне енергије	19
Акумулатори	21
Оловни акумулатори	22
Акумулатори на бази литијума	22
Суперкондензатори	23
Хибридни системи	25
Проточни редокс акумулатори	25
Метал-ваздух акумулатори	28
Electrochemical power sources	31
Корозија и заштита од корозије	33
Corrosion and corrosion protection	45
Електрохемијско таложење и растварање метала	47
Електрохемијско таложење метала	47
Електрохемијско растварање метала	50
Electrochemical deposition and dissolution of metals and alloys	55
Примена електрохемије у синтези биоматеријала за примене у медицини	57
Титански коштани имплантати са електрофоретским биоактивним превлакама	57
Хидрогелне облоге за ране са електрохемијски синтетисаним наночестицама сребра	60
The applications of electrochemistry in medical biomaterials syntheses	66
Електрохемијске технологије - индустријска електрохемија	69
Појам и развој електрохемијских технологија	69
Предности и мане електрохемијских технологија	70
Преглед најзначајнијих електрохемијских технологија	71
Electrochemical technologies - industrial electrochemistry	73
Електроаналитичка хемија	75
Electoanalytical chemistry Summary	79
Београдска школа електрохемије	81
Belgrade School of Electrochemistry	81
Од првих експеримената до важног места на електрохемијској мапи света	82
From the First Experiments to the Important Place on the Electrochemical Map of the World	82
Од јодометрије до литијум-јонских батерија	90
From Iodometry to Lithium-Ion Batteries	90
Људи	98
People	98
Каталог	110
Catalogue	110

Метална свећа је први предмет заведен у документацији Музеја науке и технике.
Поклон је оснивача Музеја, академика Александра Деспића.

*Metal Candle is the first object listed in the documentation of the Museum of Science and Technology.
It is the gift from the Museum's founder, academician Aleksendar Despić.*



ПРЕДГОВОР

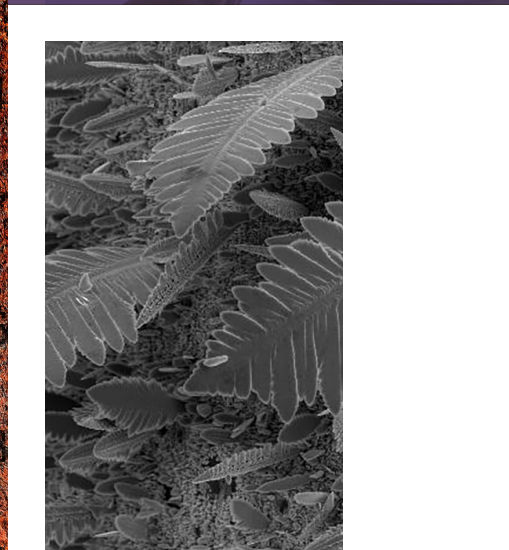
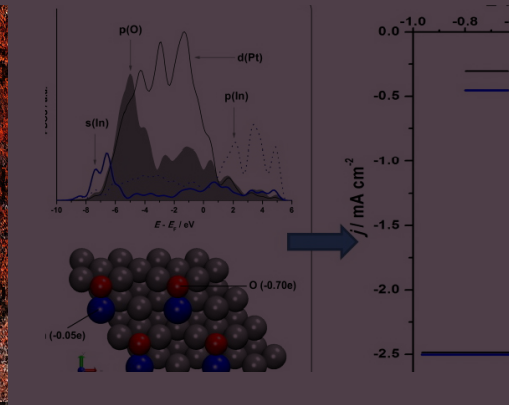
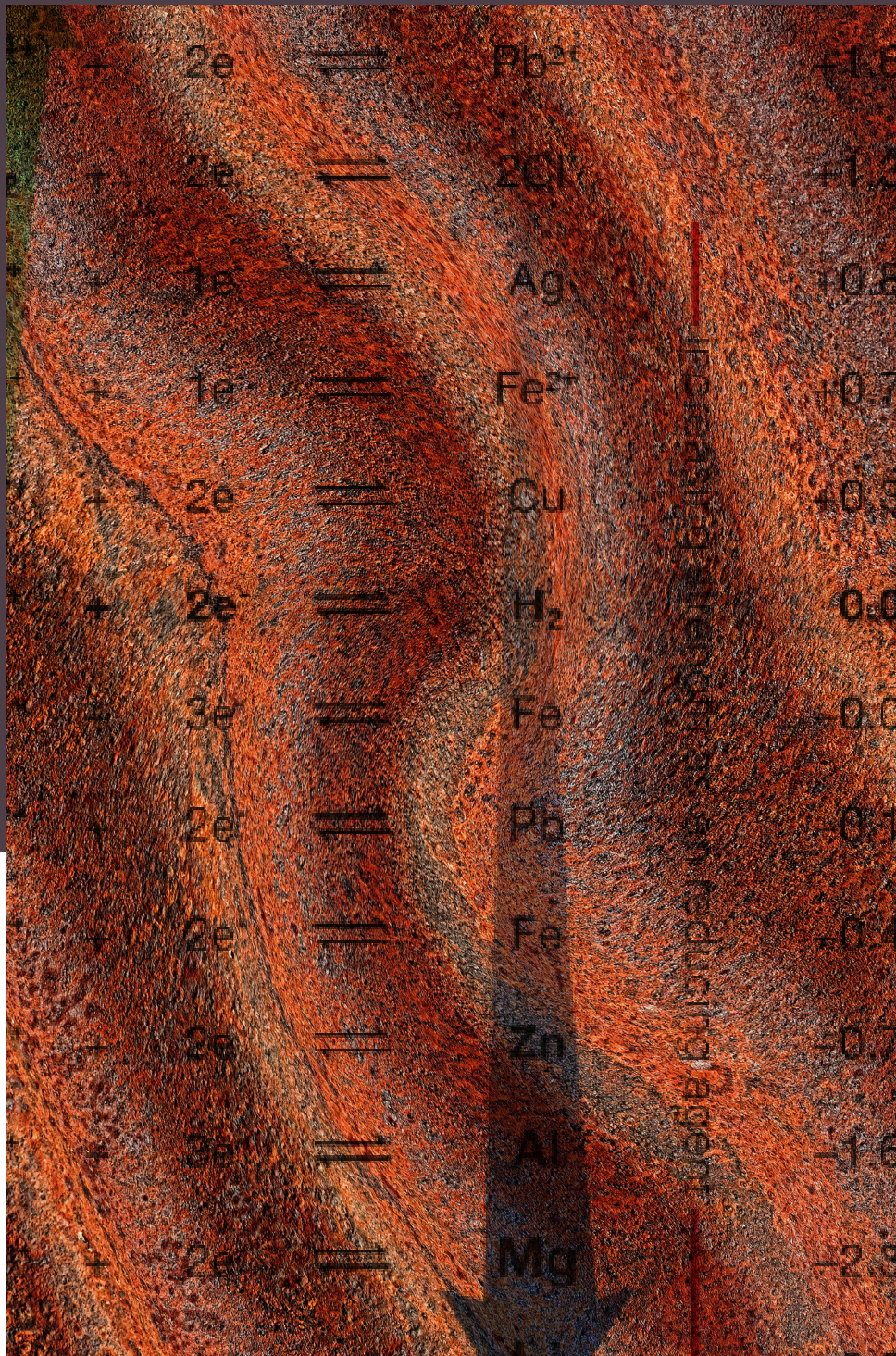
Електрохемија је једна од ретких научних дисциплина у којој је Србија глобално позната. Прецизније речено, Београд и његова *Школа електрохемије*. Између осталог, то потврђује и чињеница да је Београд изабран за домаћина 71. годишњег састанка Међународног електрохемијског друштва (The International Society of Electrochemistry – ISE) који се одржава од 30. августа до 4. септембра 2020. године. Међутим, о електрохемији, њеним областима, значају који има у свакодневном животу, важности коју она има данас, а поготово коју ће имати у будућности, па тиме и достигнућима Београдске школе електрохемије, шира јавност мало зна. Управо зато, 13 научних организација и друштава је 29. новембра 2019. године потписало декларацију о проглашењу 2020. године, у којој је највећи светски скуп електрохемичара требало да се одржи у Београду, за Годину електрохемије у Србији, са циљем да промовише ову науку, али и мотивише младе да јој се посвете. Програм њеног обележавања је богат, од организације неколико серија предавања намењених ученицима и студентима, али и најширој јавности, преко реализације интерактивних радионица за ученике завршних разреда средњих школа и студенте почетних година одговарајућих факултета, па до организовања научних и стручних скупова током целе године. Највећи и најзначајнији догађај постала је организација изложбе Упознај (електрохемију кроз) Београдску школу електрохемије, чији каталог држите у рукама. Постала, јер је нажалост, већина предвиђених научних скупова, па и 71. годишњи састанак ISE, отказана због пандемије Ковид 19.

Како сам назив изложбе сугерише, њен циљ је двојак. Она је посвећена Београдској школи електрохемије, али и упознавању посетилаца са електрохемијском науком и тиме како и где се она налази око нас. Први део изложбе, па и овог каталога, открива шта је електрохемија и представља њене области. Аутори текстова су припадници Београдске школе електрохемије, који представљањем области којима се баве истовремено представљају и најзначајније области по којима је београдска електрохемија позната у свету. Зато ти текстови немају првенствени циљ да детаљно представе све области електрохемије, већ пре свега оно чиме се бавило и бави у Београду. Други део, и каталога и изложбе, је посвећен историји електрохемије у Београду, настанку и развоју Београдске школе електрохемије, као и људима који су њени оснивачи и најзначајнији представници.

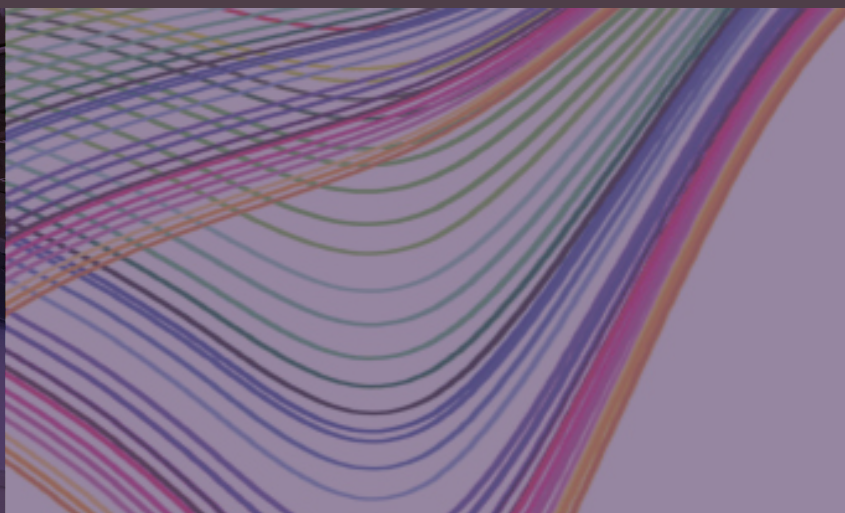
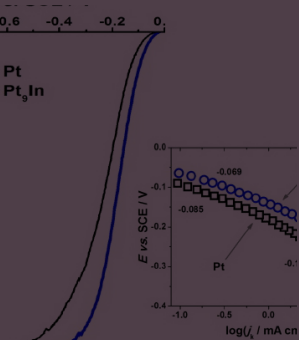
FOREWORD

Electrochemistry is one of the few scientific disciplines that gave Serbia global recognition. More precisely, we are talking about Belgrade and its School of Electrochemistry. Among other things, this is also confirmed by the fact that Belgrade has been selected to be the host of the 71st annual meeting of the International Society of Electrochemistry – ISE, from August 30 to September 4, 2020. However, wider public is not so familiar with electrochemistry, its fields, importance in everyday life, significance that it has today and that it will have tomorrow, as well as the achievements of the Belgrade School of Electrochemistry. That is exactly the reason why on November 29, 2019, 13 scientific organisations and societies signed the Declaration of establishing the year 2020, when the largest global gathering of electrochemists was supposed to take place, as the Year of Electrochemistry in Serbia, with the purpose of promoting the science, as well as motivating young people to devote to it. The rich celebration program includes several series of lectures intended for high school and university students, as well as wider public, interactive workshops for students in their final years of high school and first years of university at appropriate faculties, as well as scientific and professional conferences throughout the year. Exhibition Meet (Electrochemistry Through) Belgrade School of Electrochemistry, catalogue for which you are holding in your hands, has become the largest and the most important event. It has become that because, sadly, most of the planned scientific gatherings, including the 71st annual ISE meeting, has been cancelled due to the pandemic of Covid 19.

As suggested by the title of the exhibition, its aim is twofold. It is dedicated to the Belgrade School of Electrochemistry, as well as introducing the visitors to the electrochemistry as a science and how and where to find it all around us. The first part of the exhibition, as well as this catalogue, reveals what electrochemistry is and presents its fields. Authors of the texts are members of the Belgrade School of Electrochemistry and by presenting the fields of their work, they also simultaneously present the most important areas that made the Belgrade electrochemistry globally recognized. That is why the primary goal of these texts is not to present all of the fields of electrochemistry, but rather everything that has been and still is the focus of work in Belgrade. The second part of both catalogue and the exhibition is dedicated to the history of electrochemistry in Belgrade, establishment and development of Belgrade School of Electrochemistry, as well as the people who were its founders and the most important representatives.



Шта је електрохемија?



Према дефиницији, електрохемија изучава хемијске процесе који су условљени или праћени протоком или акумулацијом наелектрисања. Електрохемијски процеси су оксидо-редукционе природе, али се од „обичних“ хемијских оксидо-редукционих реакција разликују по томе што се одигравају на граници две фазе, од којих је једна електронски, а друга јонски проводник. Друга битна одлика електрохемијског процеса је што се оксидација и редукција одигравају у просторно раздвојеним деловима реакционог система. У току одигравања електрохемијских реакција долази до протока електричне струје на рачун промене хемијске енергије реактаната и производа. Стога, електрохемија се може дефинисати и као наука о конверзији електричне енергије у хемијску енергију и обрнуто. Поред фундаменталног изучавања механизма електрохемијских процеса, што представља фокус савремене електрохемије, ова наука је нашла велику примену у аналитици, као и у савременим индустријским процесима.

Основни концепти

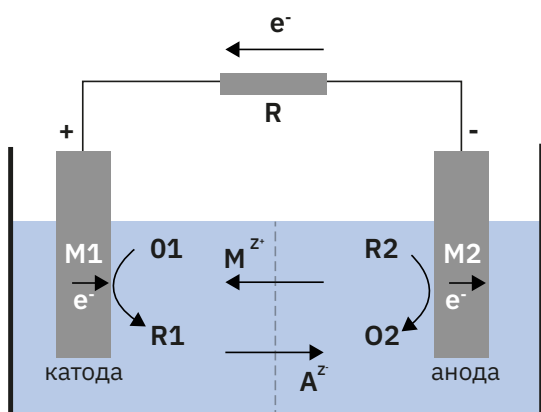
Ако посматрамо један хемијски реакциони систем у коме се одиграва нека оксидо-редукциона реакција, можемо да закључимо да ће се преноси електрона између врсте која се оксидује (предаје електроне, редукционо средство) и врсте која се редукује (прима електроне, оксидационо средство) одиграти у свим могућим правцима. При томе, оксидационо средство, које је у својој оксидованој форми O , прећи ће у своју редуковану форму R . Аналогна промена ће се одиграти са редукционим средством. Стога, било који оксидо-редукциони процес можемо представити као конверзију два O/R пара:



Главна покретачка сила овог редокс процеса је хемијска енергија која је садржана у реактантима и које они покушавају да се ослободе. При томе, реакција ће се одиграти све док се слободна енергија система смањује. Хемијска енергија садржана у реактантима ће се ослобађати као топлота, светлост или нека друга форма енергије, и биће расута у околину. Уколико просторно одвојимо парове O_1/R_1 и O_2/R_2 (на пример, у две засебне лабораторијске чаше) хемијска трансформација ће стати: за одигравање процеса неопходна је прерасподела наелектрисања између поменутих редокс парова. Међутим, ако нови реакциони систем конструишемо тако да успоставимо две фазне границе између неког електронског проводника и фазе која садржи парове O_1/R_1 и O_2/R_2 као на **слици 1** онда се реакција (1) може одиграти тако што ће се на две границе фаза одиграти реакције:



при чему се подразумева да постоји континуирани ток наелектрисања са електронског проводника M_2 на електронски проводник M_1 (који су обично неки метали, и могу, али не морају, бити исти).



СЛИКА 1.

Електрохемијска ћелија у којој се реакције одигравају на рачун смањења хемијске енергије реактаната. Кроз спољашњи део кола струју проводе електрони, а кроз електролит јони. Промена карактера носилаца наелектрисања дешава се на електродама. Порозна мембрана одваја анодни и катодни део и спречава реакцију између O_1 и R_2 .

Формиране границе фаза називају се електроде и представљају концепт од централног интереса за електрохемију. Реакција (2) представља реакцију редукције, а електрода на којој се одиграва редукција се увек назива катода. Због тога се реакција редукције назива и катодна реакција. С друге стране, анода је електрода на којој се одиграва реакција оксидације (реакција 3), па се оксидација назива и анодна реакција. Услед просторне раздвојености анодног и катодног процеса јавља се усмерени, кружни ток наелектрисања кроз спољашњи (M_1 -проводник- M_2) и унутрашњи (M_2 -електролит- M_1) део кола, односно електрична струја. Како електрична струја протиче кроз спољашњи део кола, електроде и фазу која садржи редокс парове O_1/R_1 и O_2/R_2 јасно је да медијум који садржи редокс парове мора да садржи и врсте које могу да проводе електричну струју. То су различите врсте јона, па је електрода заправо фазна граница електронски проводник/јонски проводник. Јонски проводник, у складу са дефиницијом електрохемије, може бити чврст или течан електролит, и најчешће су то водени електролитички раствори. Врсте које проводе електричну струју кроз електролит називају се електропроводне врсте, док се хемијске врсте које пролазе кроз редокс трансформације називају електроактивне врсте. За проток једносмерне електричне струје кроз електрохемијски систем неопходно је присуство електропроводних и електроактивних вр-

ста, док на електродама долази до промене карактера носилаца наелектрисања – у спољашњем делу кола то су електрони, а у електролиту струју проводе јони. Као и у случају хемијског реакционог система, главна покретачка сила за одигравање електрохемијске реакције је хемијска енергија садржана у реактантима. Стога, електрохемијска реакција се одиграва на рачун смањења слободне енергије (ΔG) електрохемијског система, спонтано, а хемијска енергија се током рада конвертује у електричну. При томе, промена енергије система за реакцију у електрохемијском систему мора бити идентична са ΔG за исту реакцију која се одиграва у хомогеном хемијском реакционом систему, иначе би био нарушен први принцип термодинамике. Електрохемијски реакциони системи у којима се реакције одигравају спонтано називају се галвански елементи.

С обзиром да се у току рада галванског елемента јавља усмерени ток наелектрисања, закључујемо да између металних извода галванског елемента мора постојати одређени електрични напон, односно разлика потенцијала. Према реакцијама (2) и (3) закључујемо да је катода, због утрошка електрона, на позитивнијем потенцијалу у односу аноду, где се акумулирају електрони. Стога је у галванском елементу катода позитиван пол, а анода негативан пол електрохемијске ћелије. Како електрични напон, по дефиницији, представља рад који је потребан за преношење јединичног наелектрисања из тачке на потенцијалу φ_1 , у тачку у којој је потенцијал φ_2 , може се закључити да постоји директна веза између разлике потенцијала две електроде и енергије која се ослобађа приликом хемијске реакције. У електрохемији овај рад се назива електромоторна сила ε , и када је коло отворено (не тече струја) важи:

$$\varepsilon = - \frac{\Delta G}{nF} \quad (4)$$

Константа F се назива Фарадејева константа. Вредност Фарадејеве константе је 96485 C mol^{-1} , а представља наелектрисање једног мола електрона и у електрохемији је од посебног значаја.

Потенцијал једне електроде у електрохемијском систему дат је следећом једначином:

$$E_{O/R} = E_{O/R}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O}{c_R} \quad (5)$$

Ова једначина назива се Нернстова једначина равнотежног електродног потенцијала. $E_{O/R}^{\circ}$ се назива стандардни електродни потенцијал редокс пара O/R датог општом реакцијом:

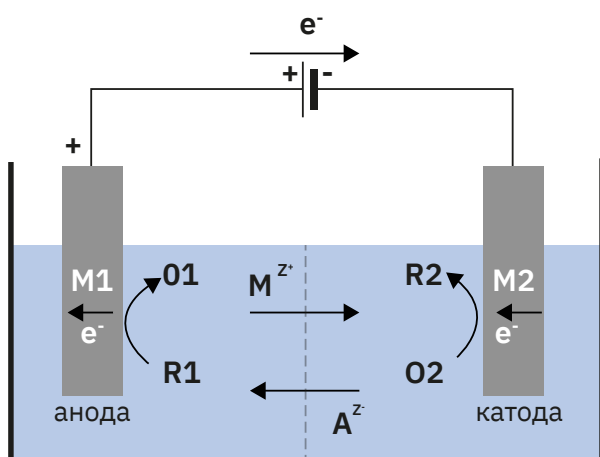


Вредности стандардних електродних потенцијала су измерене за велики број редокс парова и обично су дате у форми табела при чему нулту вредност има водонична електрода. Како апсолутну вредност електродног потенцијал није могуће мерити, било је неопходно договорити референтну тачку у односу на коју се мере потенцијали сваког редокс пара. У електрохемији је то водонична електрода која је дефинисана полуреакцијом:



и за коју је договорено да је $E_{O/R}^{\circ} = 0 \text{ V}$. Позитивне вредности стандардних редокс потенцијала имају они редокс парови чије оксидоване врсте при стандардним условима могу да оксидују молекулски водоник, при чему се саме редукују (као нпр. Au^{3+}/Au пар¹). Негативне вредности стандардних редокс потенцијала имају они редокс парови чије редуковане врсте редукују H^+ јон (издвајају молекулски водоник) при стандардним условима (као нпр. Li^+/Li пар). На основу једначине (5) следи да се мерењем потенцијала дате електроде у односу на водоничну электроду могу пратити односи концентрације учесника O/R пара. Дакле, мерења напона између металних извода електрохемијске ћелије могу се искористити како за фундаментална истраживања тако и у аналитичке сврхе. Ова мерења се заједничким именом називају потенциометријска мерења и обавезно се изводе у условима безструјности ($I = 0$), односно у условима отвореног кола.

Поред тога што се, за разлику од хемијских реакционих система, реакције оксидације и редукције одигравају у просторно раздвојеним деловима система, електрохемијски системи се разликују од хемијски по могућности контроле смера и брзине одигравања електрохемијске реакције помоћу спољашњег извора једносмерног напона који је везан паралелно са металним изводима електрохемијске ћелије (другим речима плус на плус, минус на минус, слика 2).



СЛИКА 2.

Електрохемијски систем у коме се електролитички процеси одигравају под контролом спољашњег извора једносмерног напона – електролитичка ћелија. Упоредити смер преноса наелектрисања и ток електричне струје са случајем галванског елемента, слика 1.

Да би се обрнуо смер одигравања електродних реакција електрохемијски систем мора да прими довољну количину енергије од спољашњег извора једносмерног напона, па је термодинамички услов за овакву инверзију тај да је напон U који се намеће спољашњим извором већи од електромоторне силе галванског елемента. Уколико се у електрохемијском систему хемијске трансформације одигравају у смеру који је супротан смеру спонтаног одигравања хемијске реакције, електрохемијска ћелија ради у режиму електролитичке ћелије, а овакви принудни процеси у електрохемијским системима се заједничким именом називају електролитички процеси. У електролитичкој ћелији долази до конверзије електричне енергије у хемијску енергију, анода и катода мењају знак у односу на галвански елемент. Међутим, на аноди и катода и даље се одигравају оксидација и редукција. Пример промене режима рада једне електрохемијске ћелије је пуњење и пражњење батерије у мобилном телефону. Када се телефон користи електрична енергија се добија на рачун хемијске трансформације електродних материјала, па батерија ради као галвански елемент. Када се батерија пуни, долази до хемијских трансформација на рачун електричне енергије, а батерија ради као електролитичка ћелија.

1 По правилу, полуреакције се пишу у правцу редукције, а редокс парови означају као O/R

Поређење галванског елемента и електролитичке ћелије најлакше је урадити упоредном анализом процеса који се одигравају у овим системима

	Галвански елемент	Електролитичка ћелија
Процес на аноди	Оксидација	Оксидација
Процес на катоди	Редукција	Редукција
Знак аноде	-	+
Знак катоде	+	-
Спонтан ток одигравања	ДА	НЕ
Енергија се	Даје потрошачу	Троши из извора

Док је са термодинамичког аспекта смер електрохемијске реакције дефинисан само односом наметнутог напона на металне изводе кола и ЕМС, то је потребан, али не и довољан услов за одигравање електрохемијског процеса. Како електроде и електролит представљају серијске елементе кола (слике 1 и 2) процеси који се одигравају у електролиту (кретање јона) и на електродама (пренос и акумулација наелектрисања) представљају потенцијалне изворе губитака енергије и лимитирајуће факторе који се одражавају на брзину одигравања електрохемијског процеса. Да би струја протицала кроз електрохемијску ћелију у електролиту морају бити присутни јони, тј. већ поменути електропроводне врсте. Проводљивост електролита, очекивано, зависи од концентрације јона, па је мерењем проводљивости могуће одредити концентрацију јонских врста у раствору. Мерења проводљивости називају се и кондуктометријска мерења, а велика група аналитичких метода заснованих на мерењима проводљивости кондуктометријским методама.

Ако на електродама долази до размене наелектрисања јавља се отпор за овај процес. Овај отпор везан је за присуство електроактивних врста у електрохемијском систему и њихове хемијске трансформације и означавамо га са R_{ct} (од енгл. charge transfer). Уколико у електрохемијском систему нема електроактивних врста, једносмерна електрична струја не може да протиче кроз електроде. Међутим, присуство електропроводних врста је довољно да омогући проток наизменичне струје кроз фазне границе метал/електролит и електролит. У том смислу можемо да разликујемо фарадејске и нефарадејске процесе у електрохемијским системима. Фарадејски процеси повезани су са хемијским променама које изазива једносмерна електрична струја, док су нефарадејски процеси они који су повезани са протоком наизменичне струје у електрохемијским системима и које не прате хемијске промене.

Фарадеј је изучавао везу између наелектрисања протеклог кроз електрохемијски систем (q) и количине (маса, m) издвојених производа и закључио да су ове величине директно сразмерне:

$$m = k \cdot q \quad (8)$$

Ова једноставна једначина назива се **1. Фарадејев закон електролизе** и представља основу електрохемијске стехиометрије. Из једначине (8) може се доћи до везе између брзине електрохемијске реакције, v , димензије [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], и густине струје која протиче кроз электроду (j):

$$v = \frac{j}{nF} \quad (9)$$

где је n број електрона који се размењује у електрохемијској реакцији, једначина (6). Тафел је пронашао законитост између потенцијала електроде (E) и струје (I) која протиче кроз њу:

$$E = a + b \log I \quad (10)$$

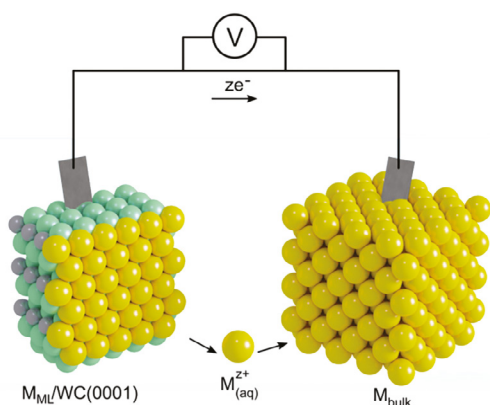
где је величина b Тафелов нагиб, и од значаја је у одређивању механизма електродних процеса. На основу једначине (10) види се да мале промене потенцијала могу да изазову велике промене струје која протиче кроз електрохемијски систем. Овакав начин прецизне контроле брзине хемијске реакције карактеристичан је и јединствен за електрохемијске системе. Поред тога, како је брзина хемијске, па тако и електрохемијске, реакције сразмерна концентрацијама учесника реакције, из једначине (10) следи да је струја сразмерна концентрацији реактанта. На овој вези заснива се велики број електроаналитичких метода.

Као што је описано, на брзину процеса у електрохемијској ћелији утичу како отпор електролита тако и отпор фазних граница, па су две основне области изучавања електрохемије процеси у електролитима и процеси на електродама. Процеси у електролитима могу да буду равнотежни, као што су интеракције јон-јон и јон-растварач, и неравнотежни – кретање јона под утицајем неке покретачке силе. Електрохемија електродних реакција бави се процесима измене електрона кроз границу метал/електролит. Електрохемија равнотежних електродних процеса бави се процесима код којих нема протока струје кроз ћелију. Њен други назив је електрохемијска термодинамика. Основни проблеми електрохемијске термодинамике су међусобне зависности између напона отвореног кола електрохемијске ћелије и термодинамичких величина хемијске реакције која се у њој одиграва. Неравнотежним процесима, који се јављају кад је резултујућа струја кроз ћелију различита од нуле, бави се електрохемијска кинетика. Основна питања којима се бави електрохемијска кинетика су брзина и механизам електродних реакција. Посебни одељак фундаменталне електрохемије бави се структуром двојног електричног слоја, тј. расподелом наелектрисања на граници фаза метал/електролит, пошто његова структура такође представља значајни чинилац брзине електродних реакција.

Подела електрохемије

Електрохемија је изузетно развијена и нашла је широку примену у различитим интердисциплинарним областима хемије и физичке хемије. Подела која је дата у наставку није једнозначна, па је између појединих области често тешко повући јасну границу. Електроаналитичка хемија бави се квантитативном хемијском анализом на основу зависности брзине електродних реакција и других електрохемијских величина од концентрације. Неке од метода које користи електроаналитичка хемија су већ поменуте, као на пример кулометријске методе, кондуктометријске методе и потенциометријска мерења. На пример, одређивање рН се искључиво ради потенциометријски. Међутим, највећи број савремених метода базира се на вези између струје и концентрације учесника електрохемијске реакције. На овом принципу базирају се широко примењивани сензори за глукозу у крви. Спектроелектрохемија се бави анализом производа електрохемијских реакција на основу њихових спектра (УВ, ВИС, ИР, раманских и фотоакустичних). Електрохемијска конверзија енергије једна је од области која најзначајније утиче на наше животе. Она се бави хемијским изворима струје које делимо на батерије, електрохемијске кондензаторе и го-

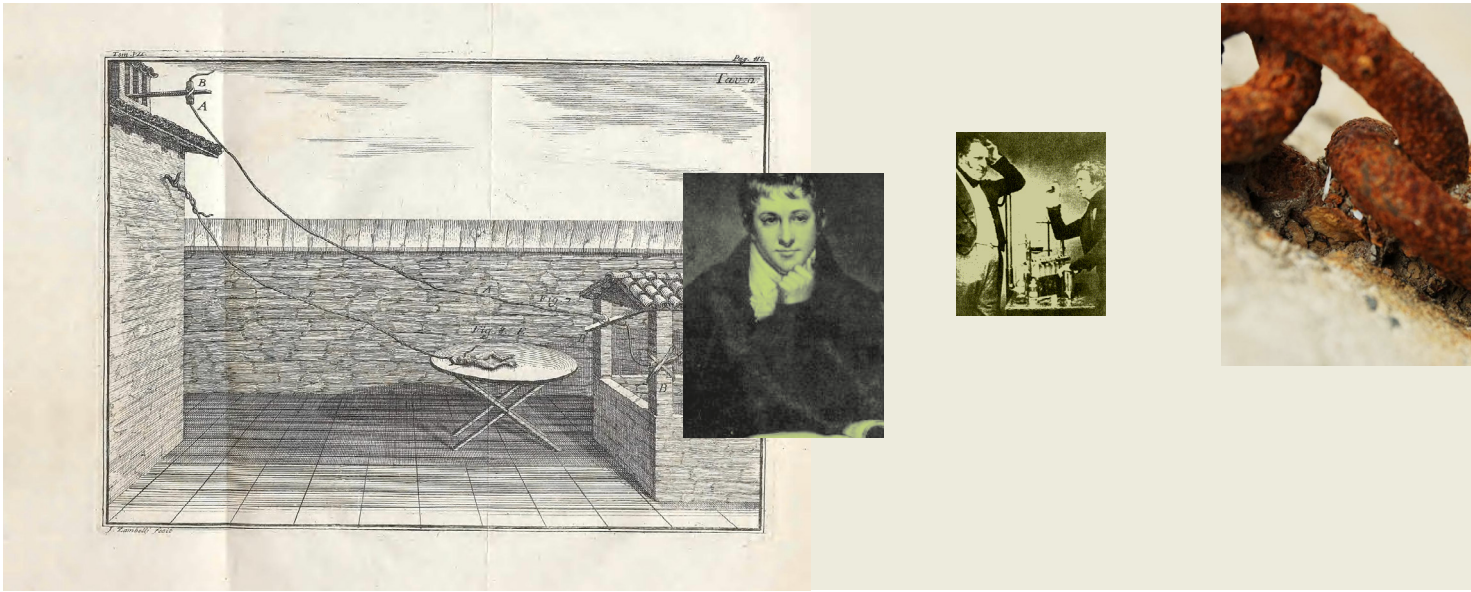
ривне ћелије. О значају електрохемијске конверзије енергије говори и чињеница да је вредност глобалног тржишта литијум-јонских батерија 100 милијарди долара. У ову област може се придружити и фотоелектрохемија која проучава претварање светлосне у електричну енергију у електрохемијским ћелијама. Применом електрохемијских закона код практичног добијања метала и једињења, производњом различитих гасова, галванотехником, као и израдом хемијских извора струје, бави се Електрохемијско инжењерство. Од посебног значаја је испитивање корозије, која је електрохемијски процес, и заштита од корозије. Корозија је свеprisутан процес и има огроман утицај на економски развој. Према неким ауторима могуће је неке од горе наведених области објединити у Примењену електрохемију. Јонским преносом и појавама разлика електричних потенцијала на ћелијским мембранама, објашњавањем преношења нервних импулса, као и применом електрохемијских метода анализе у биолошким системима бави се Биоелектрохемија. Медицинска електрохемија се бави применом електрохемије у медицини и обједињује електрохемију и медицинску хемију. У медицини, електрохемија се примењује како за дијагностику (ЕЕГ, ЕКГ), тако и за лечење. Једна од метода лечења тумора у XIX веку била је електролиза туморског ткива, док се сличан приступ тренутно користи у дерматологији.



СЛИКА 3.

Својства материјала одређују електрохемијске процесе који се дешавају на њима. Репродуковано уз дозволу из ACS Catal. 2019, 9, 4, 3467-3481. Copyright 2019 American Chemical Society.

Потребно је нагласити да је развој електрохемије увек био повезан са развојем физике и хемије, па је тако и сада. Електрохемија је нераскидиво повезана са другим областима природних наука, како кроз акумулацију теоријских знања, тако и кроз практичне примене. Међутим, потребно је истаћи везу између електрохемије и науке о материјалима. Ово није изненађујуће јер материјал електроде у огромном броју случајева утиче на електрохемијске процесе који се одигравају на фазној граници електронски проводник/јонски проводник (слика 3). Због тога је разумевање својстава материјала уско повезано са разумевањем електрохемијских процеса који се одигравају на њима. Као пример могуће је навести развој нових материјала за електрохемијску конверзију енергије – материјала за батерије, угљеничних материјала за електрохемијске кондензаторе или катализатора за горивне ћелије. Рад и перформансе ових система пресудно зависе од својстава материјала који се користе у њима.

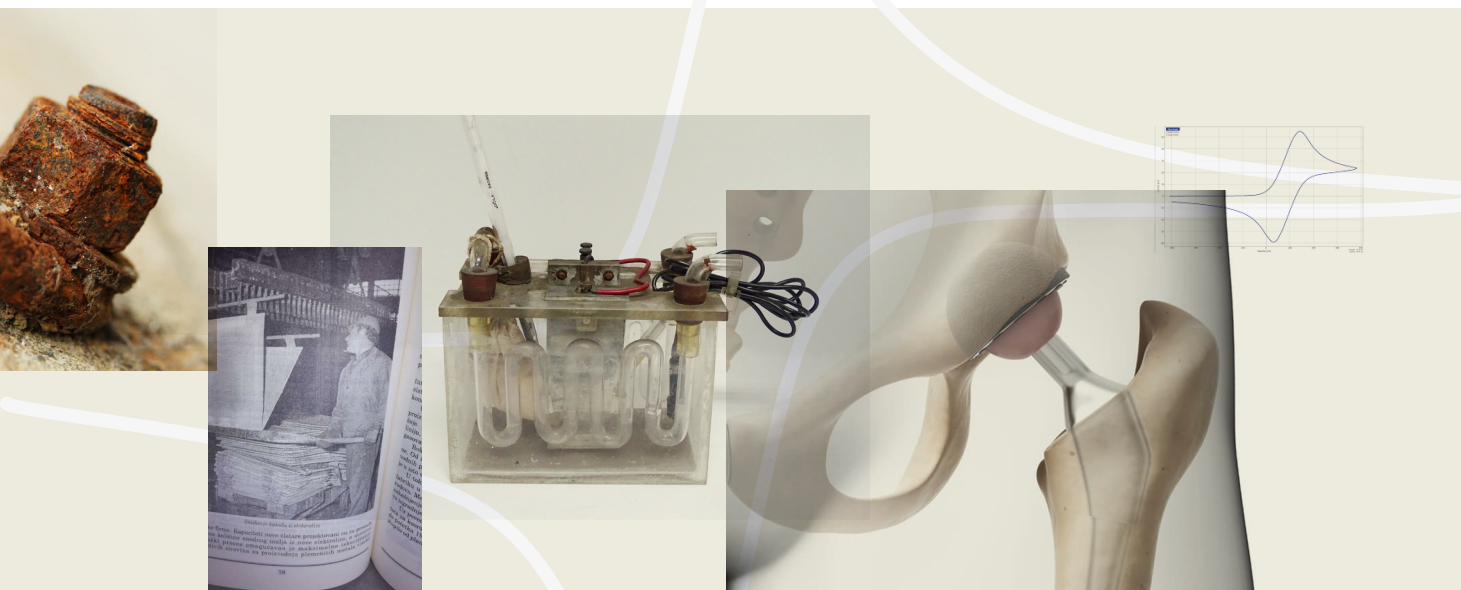


Кратка историја развоја електрохемије

Електрохемија се развијала истовремено са развојем хемије и физике, уз међусобно прожимање и синергију. У овом делу дати су историјским редоследом проналасци који су довели до развоја савремене електрохемије. Преломном годином може да се сматра 1800. кад је Волта пронашао први стабилни извор струје, Волтин стуб. До тада се електрицитет производио искључиво трењем, а као извори електрицитета коришћени су кондензатори (Лајденске боце) или електростатичке машине. Велику подршку примени електрохемије у индустријске сврхе дало је Едисоново пуштање у погон електричне централе 1880. године у САД.

Хронолошки преглед историје електрохемије показује да су до краја XIX века, радовима Гибса, Хелмхолца и Нернста, биле постављене основе хемијске термодинамике, а радовима Аренијуса и Оствалда основе теорије јонске проводљивости. У XIX веку су били познати неки хемијски извори струје који се и данас користе: Лекланшеов елемент и Плантеов оловни акумулатор. На прелазу у XX век, после открића Колрауша да отпор границе метал/електролит за наизменичну струју опада с порастом фреквенције, почињу да се развијају теоријске основе импеданских метода испитивања кинетике електроодних реакција. Док XIX век може да се означи као век електрохемијске термодинамике и електролитичке проводљивости, XX век, почев од радова Тафела, Фолмера и Ердеј-Груза, може да се назове веком електрохемијске кинетике. Почетком XX века, радовима Гуиа, Чепмена, Штерна и Грема, почео је и значајни развој теорија структуре двојног електричног слоја. Историјски преглед који следи даје увид у научно окружење, с обзиром на ниво развоја других природних наука, у којем су направљена основна открића у електрохемији. Уз кратак опис проналаска, наведен је и назив часописа у којем је изворни рад објављен, ако је такав податак био доступан. На тај начин дат је и делимични преглед часописа у којима су објављивани најранији радови из електрохемије.

1747. **Benjamin Franklin** (1706 - 1790), увео разликовање позитивног и негативног електрицитета да би разликовао електрицитет настао трењем о восак и о стакло; тврдио је, мада без доказа, да позитивно и негативно наелектрисање настају истовремено и у истом износу.



1766. **Henry Cavendish** (1731 - 1810) izolovao vodonik i odredio njegove fizичке особине; електростатичким пражњењем кроз ваздух синтетисао азотну киселину; запазио је да раствори соли проводе електрицитет.
1780. **A. Charles Coulomb** (1736 - 1806), мерењем силе међудејства наелектрисаних куглица чије је наелектрисање, додиром једнаких ненаелектрисаних куглица, редом преполовљавао, дошао је до везе између привлачне силе и растојања наелектрисаних тела, назване по њему Кулонов закон.
1789. **Luigi Galvani** (1737 - 1798), експериментима са жабама обешеним о бакарне куке при додиру гвозденом подлогом открио грчење мишића слично дејству електрицитета. Овај проналазак објаснио је постојањем „животног електрицитета”.
1789. **Antoine Lavoisier** (1743 - 1794), објавио Основне расправе о хемији у којима је на основу огледа сагоревања у затвореном суду доказао принцип неуништивости материје, што је још раније предвидео V. M. Lomonosov (1711 -1765); утврдио је хемијски састав воде и да је ваздух смеша кисеоника и азота.
1800. **Alessandro Volta** (1745 - 1827), критички анализирајући резултате Галванија, пронашао је први стабилни извор струје од наизменично поређаних плочица сребра и цинка између којих је била тканина натопљена сланим раствором, који је по њему назван Волтин стуб (A.Volta, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 90, 403 (1800)). Тиме је одбацио теорију Галванија о животног електрицитету и први дао тумачење да су хемијске реакције извор електрицитета.
1800. **William Nicholson** (1753 - 1815) и **Anthony Carlisle** (1768 - 1840) електролитички разложили воду на водоник и на кисеоник помоћу Волтиног стуба.
1801. **Humphrey Davy** (1778 - 1829), утврђује да су растопи калијум нитрата и натријум хидроксида проводници струје (*Journal of the Royal Institution*, 1801, p.51).
1807. **Humphrey Davy** (1778 - 1829), електролизом растопи NaOH и KOH, издвојио Na и K, користећи Волтин стуб од 250 елемената (H.Davy, *Phil. Trans.*98 (1808)).
1811. **Amadeo Avogadro** (1776 - 1850) и 1814. **Andre-Mari Ampere** (1775 - 1836) објашњавају закон сталних запреминских односа молекулским саставом гасова – уводе разлике између атома и молекула.

1825. **André-Marie Ampere** (1775 - 1836), предвиђа структуру атома тврђом да периферија атома има наелектрисаје супротног знака од знака средишњег дела.
1827. **Georg Simon Ohm** (1787 - 1854), проналази везу између јачине струје, напона и отпора, названу по њему Омов закон.
1833. **Michael Faraday** (1791 - 1867) експериментима електролизе налази да количина електрицитета која ослобађа 1 грам водоника, ослободи 8 грама кисеоника, 35,5 грама хлора, 104 грама олова и ове масе назива електрохемијским еквивалентима (M. Faraday, *Phil. Trans. Royal Soc. London* 1834); ови експерименти указали су на везу између електрицитета и атома; забуну је уносила различита пропорционалност у односу на пропорције по Геј-Лисаку или Дилону (умножак специфичне топлоте и атомске тежине). Нејасноће су отклоњене постепеним развојем теорије валентности и Аренијусовом теоријом електролитичке дисоцијације; Фарадеј је увео појам јона као носиоца електрицитета кроз електропроводни раствор, не знајући њихову природу и порекло.
1853. **Johann Wilhelm Hittorf** (1824 - 1915) одређује преносне бројеве у растворима (J. W. Hittorf, *Pogg. Ann.* 89, 177 (1853); 103, 1 (1858)).
1853. **Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz** (1821 - 1894) објавио први модел структуре двојног електричног слоја, назван по њему Хелмхолцов модел (H.F.L.Helmholtz, *Ann.Physik*, 89, 211 (1853)).
1859. **Gaston Plante** (1834 - 1889), открио оловни акумулатор (G. Plante, *Researcher sur l'electricite*, Gauthier-Villars, Paris, 1863).
1868. **Georges Leclanché** (1839 - 1882) открива батерију типа Zn/MnO₂, претечу сувог елемента (G. Leclanche, *Les Mondes* 16, 532 (1868)).
1869. **Дмитриј Иванович Менделеев** (1834 - 1907) прави систематику елемената на основу атомских тежина; то истовремено ради и Lothar Meyer (1830 - 1895).
1874. **Johnstone Stoney** (1826 - 1911) изложио атомску теорију електрицитета и одредио основну јединицу наелектрисања $e = 3 \times 10^{-10}$ електростатичких јединица, на основу количине електрицитета потребне за електролитичко издвајање 1 g водоника и на основу прорачуна из кинетичке теорије гасова о броју атома водоника у 2 грама гаса (J. J. Stoney, *Phil. Mag.* 385 (1874)).
1875. **Gabriel Lippmann** (1845 - 1921), израдио капиларни електрометар за проучавање површинског напона границе жива/раствор (G. Lippmann, *Ann. Chim. Phys.* 5, 494 (1875)).
1876. **Josiah Wilard Gibbs** (1839 - 1903) објавио расправу о равнотежи хетерогених материја и дао правило фаза.
1881. **H. L. F. Helmholtz** (1821 - 1894) на предавању у Краљевском институту рекао да Фарадејев оглед може да се тумачи тако да се електрицитет као и сама супстанција састоје од атома и тако најјасније изразио идеју о постојању елементарног наелектрисања.
1882. **Friedrich Kohlrausch** (1840 - 1910), уводи наизменичну струју у мерење електричне проводљивости електролита (F. Kohlrausch, *Göttingen Nachrichten* 213 (1876); *Wied. Ann.* 17, 642 (1882)).
1885. **Jacobus Hendrikus Van't Hoff** (1852 - 1911) утврђује да је осмотски притисак сразмеран концентрацији; забуну је уносио необјашњиво високи осмотски притисак раствора који су проводили електричну струју.
1885. Компаније Hall у САД и Heroult у Француској почињу производњу алуминијума електролизом растопа соли.

1887. **Svante August Arrhenius** (1859 - 1927) даје објашњење вишка осмотског притиска електропроводних раствора помоћу теорије електролитичке дисоцијације; истом теоријом објаснио Фарадејеве законе електролизе и разлику између електрохемијског еквивалента и моларне масе (S. Arrhenius, *Z. Physik. Chem.* 1, 631 (1887)).
1889. **H. L. F. Helmholtz**, даје једначину која повезује рад, топлоту и ентропију код претварања електричне енергије у хемијску, сличну оној коју је по другим питањима раније (1878) дао W. Gibbs, па је по обојици добила назив Гибс-Хелмхолцова једначина. Ова једначина представља основу електрохемијске термодинамике.
1889. **Walther Hermann Nernst** (1864 - 1941) даје једначину равнотежног електродног потенцијала.
1889. **Oldbury Chemical Co.**, Niagara Falls, N.Y., SAD, увела електролитичку синтезу хлората и персоли.
1891. **Johnstone Stoney** (1826 - 1911) предложио назив електрон за јединицу наелектрисања која ослобађа један атом водоника при електролизи (*Phil. Mag.* 11, 348 (1891)).
1899. **Emil Gabriel Warburg** (1846 - 1931) изводи израз за импедансу дифузионо контролисане електродне реакције у колу наизменичне струје (E. Warburg, *Wied. Ann.* 67, 493 (1899)).
1900. **Thomas Alva Edison** (1847 - 1931), развио никлени акумулатор.
1902. Основано Америчко електрохемијско друштво.
1904. **W. H. Nernst** (1864 - 1941), даје основе дифузионе контроле електрохемијских реакција – почеци развоја електрохемијске кинетике (*Z. Phys. Chem.* 47, 52 (1904)).
1905. **Julius Tafel** (1862 - 1918), нашао линеарну везу између електродног потенцијала и логаритма густине струје код издвајања водоника. (J. Tafel, *Z. Phys. Chem.* 50, 641 (1905)).
1908. **Jean Baptiste Perrin** (1870 - 1942), на основу расподеле колоидних честица у гравитационом пољу одредио вредност Авогадровог броја блиску данас прихваћеној вредности (J. Perrin, *Compt. Rendu* 146, 967 (1908)).
1910. **Louis Georges Gouy** (1854 - 1926), даје дифузни модел структуре двојног електричног слоја, (*J. Phys. Radium* 9, 457 (1910); *Compt. Rend.* 146, 654 (1910)). Нешто касније исту теорију независно даје **D. L. Chapman** (1869 - 1958) (D. L. Chapman, *Phil. Mag.* 25, 475 (1913)), па је модел добио назив модел Gouy-Chapman-a.
1922. **Jaroslav Heyrowsky** (1890 - 1967) открио поларографију, прву електрохемијску методу квантитативне анализе засновану на дифузионој кинетици електродних реакција; откриће методе донело је прву Нобелову награду за електрохемију.
1923. **Peter Debye** (1884 - 1966) и **E. Hückel** (1896 - 1980), дали теорију јонских међудејстава у електролитичким растворима (P. Debye and E. Hückel, *Phys. Z.* 24, 185 (1923)).
1924. **John Alfred Valentine Buttler** (1899 - 1977), објавио теорију иреверзибилних електродних процеса (*Trans. Faraday. Soc.* 19, 729 (1924), 19, 734), касније усавршену радovima **T. Erdey-Gruz**-a (1902 - 1976) и **M. Volmer**-a (1885 - 1965) (T. Erdey-Gruz and M. Volmer, *Z. Physik. Chem.* 150a, 203 (1930)). Радови довели до једначине која се у литератури зове Батлер-Фолмерова једначина.
1924. **Otto Stern** (1888 - 1969), даје модел двојног електричног слоја који сједињује моделе Helmholtz-a и Gouy-Chapman-a (*Z. Electrochem.*, 30, 508 (1924)).

Овај преглед не обухвата значајни период пред и после II светског рата, кад се електрохемија развијала првенствено у области електрохемијске кинетике, чему је печат дао велики број познатих научника, од којих могу да се истакну Фрумкин, Геришер, Фетер, Хилс, Делахеј, Конвеј, Бокрис, и многи други, али и припадници Београдске школе електрохемије, Деспић, Дражић, Аџић, Марковић, и други, до чијих се радова у изворном облику релативно лако долази. Данашњи развој електрохемије подстакнут је брзим развојем електронике и мерне технике засноване на полупроводничким технологијама. Такав развој омогућио је производњу потенциостата незнатне инерције, а на томе је заснован развој савремених техника електрохемијских истраживања: хроноамперометрије, пулсне поларографије, волтаметрије са брзом променом потенцијала, цикличне волтаметрије и спектроскопије електрохемијске импеданције. Велику помоћ у истраживањима данас пружа примена персоналних рачунара и специјализованих софтвера за брзу обраду експерименталних података. Иако открића из електрохемије прожимају технологије које свакодневно користимо, интересантно је да је тек друга Нобелова награда (из области хемије) за открића из електрохемије додељена 2019. године, чак 60 година након што је Хејровски добио Нобелову награду за откриће поларографије. Нобелова награда из области хемије за 2019. годину додељена је Џону Гуденафу, Стенлију Витингаму и Акири Јошину за развој литијум-јонских батерија.

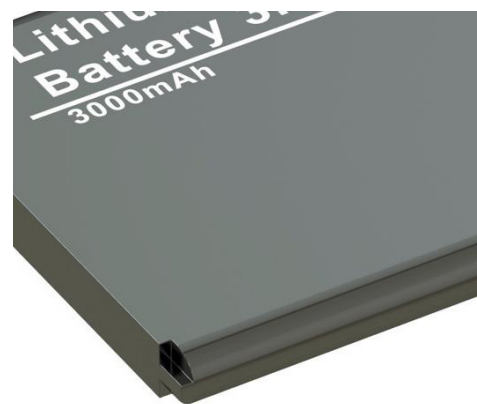
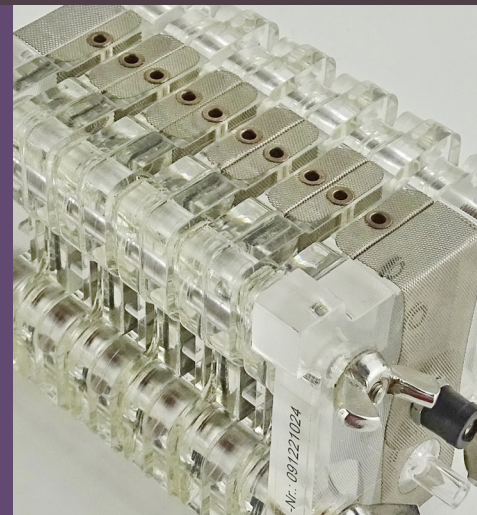
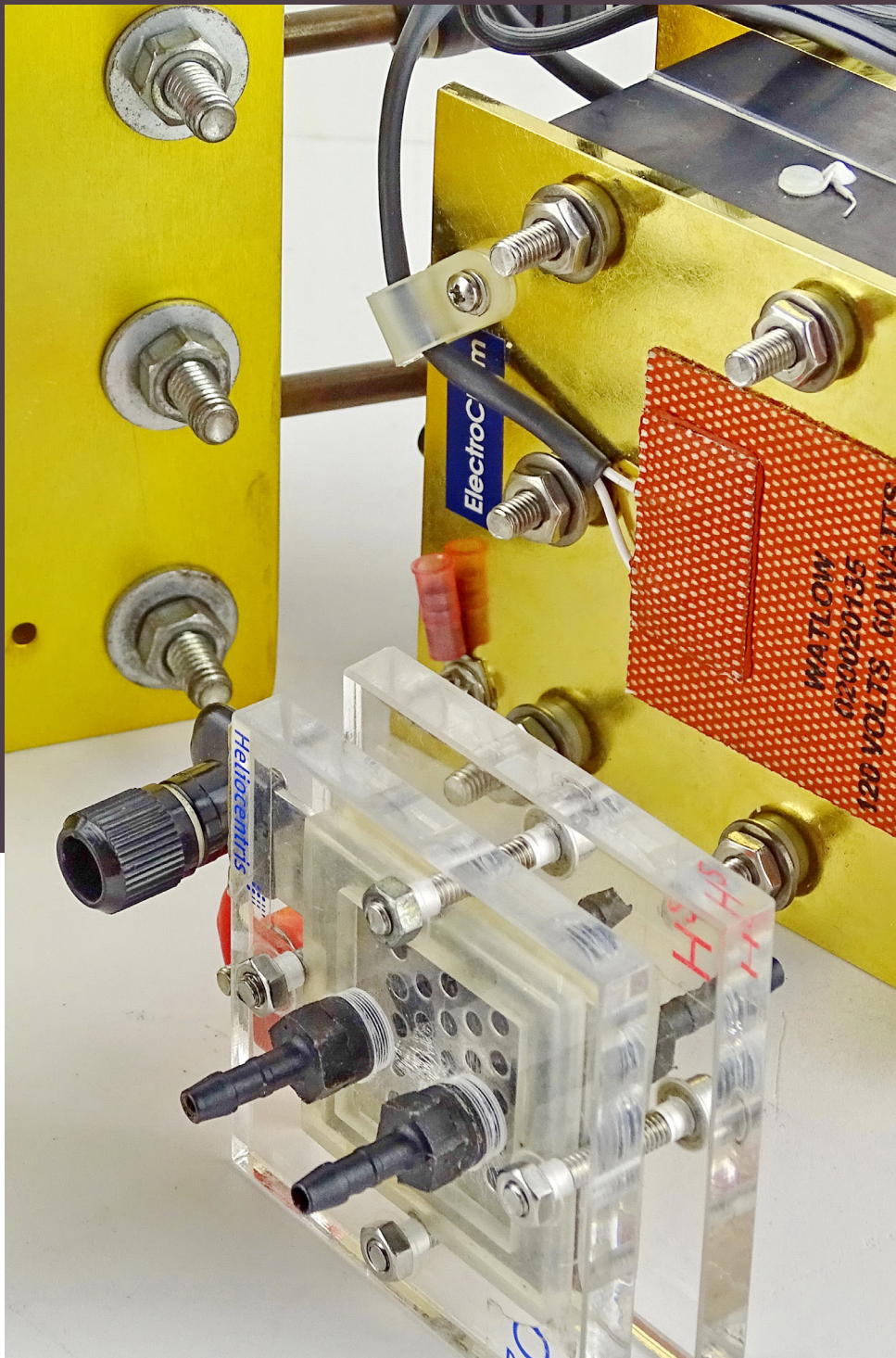
Проф. др Игор Пашти
Факултет за физичку хемију
Универзитета у Београду

What is electrochemistry?

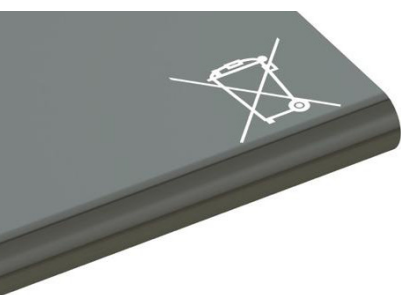
SUMMARY

Two chemical substances react when they have some excess energy which they seek to release. Thus, in theory, we could use this excess energy to perform work like lift a weight, heat glass or something else. In these reactions, reacting substances (reactants) often exchange electrons, where the one which releases electron is being oxidized, while the one that receives an electron is reduced. Such a reaction is called a **redox reaction**. If these substances are brought in close contact, electrons exchange during molecular collisions, and there is no directed flow of charge. However, let's consider a specially constructed system with two phase boundaries between an electronic conductor (metal) and ionic conductor which contains reactants. In such a system, one reactant can give an electron to the metallic phase, which is then transferred to the second metal (*via* external electronic conductor) and at the phase boundary the second reactant takes this electron. Such a system is called an **electrochemical cell**. We have the same result, redox reaction is taking place, but also electrons are flowing in a directed way. Thus, we also have electric current. By allowing reactants to release their energy in a controlled manner, we acquire some electrical energy, because electric current can be used to perform work. We can also do this the other way around. Using an external power supply, we can push electrons in the opposite way, and by pushing electric energy back into reactants – their chemical energy is increased. This is exactly what **Electrochemistry** does. Electrochemistry studies conversion of chemical energy to electric energy and *vice versa*. While it might sound complex, it is quite clear and intuitive, and, in fact, electrochemistry has a very long history. There are some indications that model batteries existed 2000 years ago. Some of the basic laws of electrochemistry have been set more than two centuries ago, when scientists did not know the structure of atom, or what generates electric current. Even more surprising, there were industrial electrochemical processes running by the end of the 19th century. Nowadays, electrochemistry is everywhere. From mobile electronics supplied by batteries, cars running on batteries or hydrogen, measurements of glucose levels in blood, to dealing with corrosion. Electrochemistry has a very strong connection to other scientific branches, classical chemistry, physics, electronics, materials and surface science. It crosses between disciplines and brings new solutions for development of a sustainable society of the future.

Prof. Igor Pašti, PhD
Faculty of Physical Chemistry,
University of Belgrade



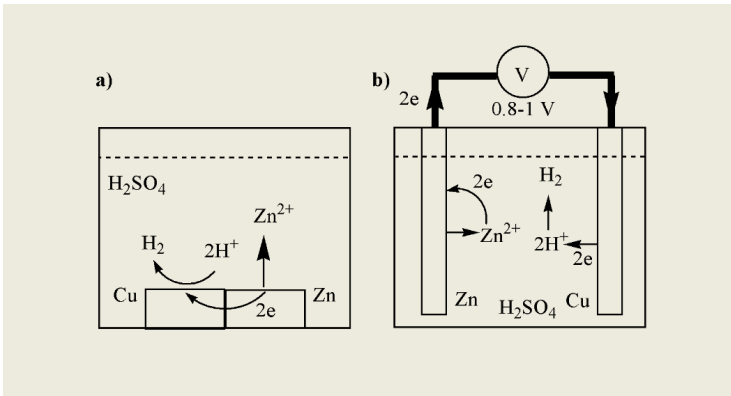
Електрохемијски извори електричне енергије



Електрохемијски извори електричне енергије (ЕХИЕ) представљају системе који могу да конвертују потенцијалну хемијску енергију активних материјала, током одигравања електрохемијских реакција, у електричну у облику једносмерне струје ниског напона. Принцип рада ЕХИЕ се може разумети преко следећег примера. Ако се два метала у контакту, на пример бакар и цинк, изложе дејству киселе средине, слика 1а, одиграће се следеће реакције:

- **на цинку, као електронегативнијем металу доћи ће до оксидације (анода):**
$$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$$
- **а на бакру, као електропозитивнијем металу до редукције (катода):**
$$(\text{Cu}) 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$$

при чему су електрони пренети са анодног до катодног места кроз металну фазу. У овој реакцији, која представља корозију, се ослобађа енергија, али у бескорисном облику у виду топлоте. Међутим, ако се анодно и катодно место просторно раздвоје, слика 1б, ослобођени електрони у анодној реакцији ће протицати кроз спољашње електрично коло у виду електричне струје, а услед разлика у потенцијалима позитивније, бакар, и негативније електроде, цинк, јавиће се и разлика потенцијала у виду електричног напона. Овај принцип је 1800 год. открио Алесандро Волта (*Alessandro Volta*, 1745 – 1827) а такав систем представља први употребљиви ЕХИЕ.



СЛИКА 1.

- а) Реакције два метала у контакту
- б) реакције два просторно раздвојена метала у киселој средини

Након раних радова Волте, током наредних векова пронађен је читав низ система ЕХИЕ, а неки од најбитнијих су:

- 1800. Волтин стуб (Voltaic pile): сребро (бакар) – цинк (калај),
- 1836. Данијелова (John Frederic Daniell) ћелија: бакар – цинк,
- 1838. Гров (Sir William Robert Grove): горивни галвански спрег H_2-O_2
- 1859. Планте (Gaston Planté): оловни акумулатор,
- 1868. Лекланшеова (Georges Leclanché) Zn-MnO₂ ћелија,
- 1898. Комерцијалне ћелије (Zn-MnO₂) за батеријске лампе,
- 1899. Јунгер (Waldemar Jungner): никл- кадмијум акумулатор,
- 1946. Нојман (Georg Neumann): херметички NiCd-акумулатори,
- 1950-те General Electric – суперкондензатори,
- 1960-те Алкалне Zn-MnO₂ ћелије,
- 1970-те Литијумски примарни елементи, херметички оловни акумулатори,
- 1970-те Проточни редокс акумулатори,
- 1990. Никл - метал хидридни (NiMH) акумулатори,
- 1991. Литијум јон акумулатори,
- 1999. Литијум полимер акумулатори,
- 2000-те Цинк, литијум-ваздух акумулатори.



СЛИКА 2.

Подела електрохемијских извора енергије

Електрохемијски извори електричне енергије се могу поделити на примарне; секундарне: акумулаторе и супрекондензаторе; као и хибридне, примарне или секундарне елементе. Подела ЕХИЕ са најбитнијим представницима је дата на слици 2. Разлика између примарних и секундарних ЕХИЕ је у томе што се примарни фабрички склапају у напуњеном стању и после употребе (иреверзибилног пражњења) би их требало рециклирати. Секундарни ЕХИЕ се могу након пражњења довођењем електричне енергије у облику једносмерне струје ниског напона, поново регенерисати у процесу пуњења. За разлику од класичних примарних и секундарних ЕХИЕ, хибридни системи имају спољашњу акумулацију активних материја које реагују у електрохемијској ћелији, а могу бити примарни и секундарни. Основне електричне карактеристике ЕХИЕ су напон, капацитет, енергија и снага. Напон (U / V – симбол - U , јединица - V (волт)) је одређен електрохемијским системом и представља разлику потенцијала позитивне и негативне електроде. Капацитет (C или Q / Ah (ампер-час)) акумулатора је количина наелектрисања ($Q = I \times t$ (I – јачина струје, t - време) која се из њега може добити при константној температури и струји пражњења до прекидног напона пражњења. Енергија (E или $W / VAh = Wh$ (ват-час)) је производ напона и капацитета ћелије ($E = U \times I \times t$), док је снага (P / W) количина енергије у јединици времена ($P = E / t$). Уобичајено је да се за електрохемијске системе, капацитет, енергија и снага дају по маси, односно запремини, ради поређења карактеристика различитих система.

Акумулатори

Акумулатори имају способност да практично реверзибилно конвертују потенцијалну хемијску енергију у електричну, реакцијом пражњења, и обрнуто, у реакцији пуњења. Данас су у широј употреби четири типа акумулаторских система (оловни, метал-хидрид-никл оксид, литијумвјон и литијум-полимер) чије су најбитније карактеристике дате у Табели 1. Потребно је напоменути да производња акумулаторских система метал-хидрид-никл-оксид због високе цене и релативно малог специфичног капацитета и снаге у односу на литијумске системе, је данас у опадању те се неће разматрати.

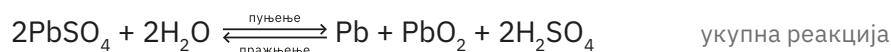
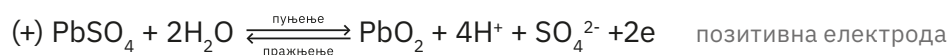
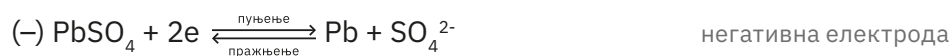
ТАБЕЛА 1. Основне карактеристике акумулатора у употреби

	Оловни	MH-NiOOH	Li-јон	Li-полимер
Номинални напон, V	2	1.2-1.25	3.6 - 3.7	3.6
Позитивна електрода	PbO ₂	NiOOH	LiCoO ₂	LiCoO ₂
Негативна електрода	Pb	LaNi ₅ , TiNi	Графит	Графит
Електролит	H ₂ SO ₄	KOH	Органски, LiPF ₆	Полимер гел, LiPF ₆
Максимални напон пуњења, V	~2,7	< 1.8	≤ 4.2	≤ 4.2
Прекидни напон пражњења, V	1.75	1	2.7 ~ 3.0	2.7 ~ 3.0
Специфична енергија, Wh kg ⁻¹	25-50	50-80	100-150	100-150
Самопражњење, %/месец	3-20	30	5-10	5-10
Број циклуса	200 ~ 400	> 500	> 500	> 1000
Цена, \$/kWh	60-150	300	380	400

Оловни акумулатори

Оловни акумулатори су најраније пронађени систем секундарних ЕХИЕ, али су и данас у широкој употреби, због веома ниске цене и веома успешне рециклаже. По намени се деле на стартерске, стационарне и тракционе, а по типу на отворене (старије типове) са одржавањем, ВЛА акумулатори (енг: *VLA, Vented Lead-Acid Batteries*) и затворене са течним електролитом и контролом притиска помоћу вентила - ВРЛА акумулатори (енг: *VRLA, Vent Regulated Lead-Acid Batteries*), и са фиксираним електролитом, тзв. АГМ (енг: *AGM, Adsorptive Glass Mat*) у коме је електролит фиксиран специјалном врстом микропорозне стаклене тканине и ГЕЛ електролитом (енг: *Gel electrolyte*) где је електролит преведен у гелирану структуру додатком силицијум-диоксида.

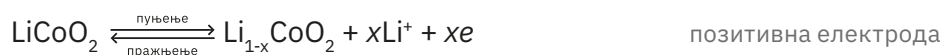
Током пуњења и пражњења оловног акумулатора одигравају се следеће реакције:

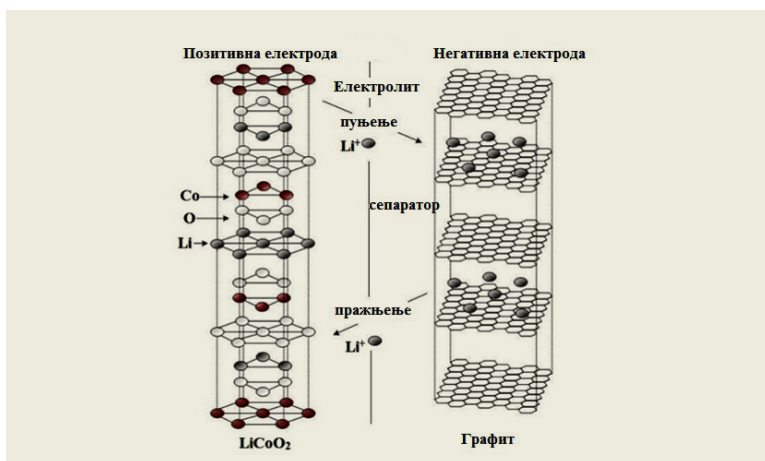


Из горњих једначина види се да током пуњења и пражњења оловног акумулатора долази до промене концентрације сумпорне киселине, па се степен напуњености може одредити мерењем густине електролита (~1,28 g cm⁻³, 36 %, за напуњен акумулатор односно 1,1 g cm⁻³, 15%, за потпуно испражњен акумулатор). Данас се развијају оловне Ултра Батерије, које као негативну электроду користе комбинацију олово-сулфатне и угљеничне електроде, чиме се спречава сулфатација, повећава број циклуса и до 15 000 као и специфична снага.

Акумулатори на бази литијума

Принцип рада акумулатора на бази литијума, заснива се на интеркалацији - деинтеркалацији јона литијума у електроодним материјалима. Типични материјал позитивне електроде је на бази литијум-кобалтата (LiCoO₂) а негативне електроде на бази угљеничких материјала са графитном структуром, као што је приказано на слици 3. Током пуњења и пражњења оваквих система, размењује се јон литијума између позитивне и негативне електроде, према реакцијама:





СЛИКА 3.
Схематски приказ принципа
рада литијумских акумулатора

Услед ламинарне структуре електродних материјала, слика 3, разелектрисани јони литијума се смештају између слојева структура и тако се стабилизује. Током пуњења и пражњења не долази до промене концентрације јона литијума у електролиту, те се овакви системи називају „љуљашке” (енг: *rocking chair battery*).

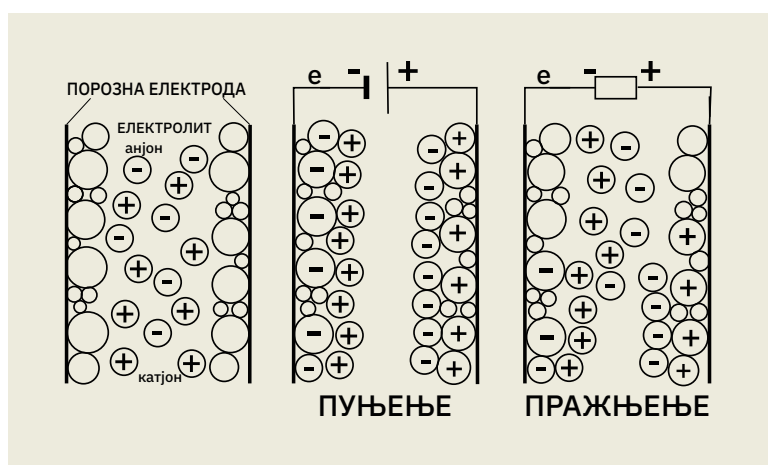
Код литијум - јон акумулатора, као првог представника литијумских акумулатора, због бурног реаговања литијума са ваздухом и траговима воде, као електролити се не могу користити водени раствори, те се користе течни апротонски растварачи, уз додатак електропроводне соли на бази LiClO_4 или LiPF_6 . Међутим, анодни (графитни материјал), у напуњеном стању са интеркалираним литијумом, током времена у реакцијама са течним електролитом формирају пасивни слој који смањује капацитет пуњења и пражњења. Из тог разлога унапређени систем, тзв. литијум - полимер акумулатори користе електролит, који уједно служи и као сепаратор, израђен од полимерног гел-електролита (углавном гела на бази полиетилен-оксида, PEO) уз додатак LiPF_6 . Овакав електролит/сепаратор у многоме спречава формирање пасивног слоја на графитној негативној електроди, али и поскупљује овакве системе.

Како се код оба типа литијумских акумулатора користе органски електролити, за пуњење ћелија се користи напоностаатски режим контролисан електроником, где се напон полако повећава од напона отвореног кола до 4,2 V и потом одржава константним. Уколико би се прекорачио напон од 4,2 V, дошло би до разлагања електролита до CO_2 и могуће експлозије. Током пуњења струје су у почетку значајне, али током времена опадају. Примена литијумских акумулатора је веома распрострањена, од различитих електронских уређаја: мобилни телефони, лаптоп рачунари, фотоапарати и сл. до електромобила.

Суперкондензатори

Акумулаторски системи просечно располажу са веома малом количином снаге, реда 20 до 200 W kg^{-1} и са још једном маном, неопходношћу пуњења од минимум неколико часова. Међутим, за неке примене где је потребна веома велика снага у кратком времену, као што је нивелисање снаге код различитих електричних уређаја и електромобила, акумулатори ту потребу не могу задовољити. Класични суперкондензатори се заснивају на принципу акумулације наелектрисања на високоразвијеним површинама практично без размене наелектрисања кроз Фарадејску реакцију. Принцип рада двојнослојног суперкондензатора, који се састоји од две високоповршинске електроде и раствора електролита, је приказан

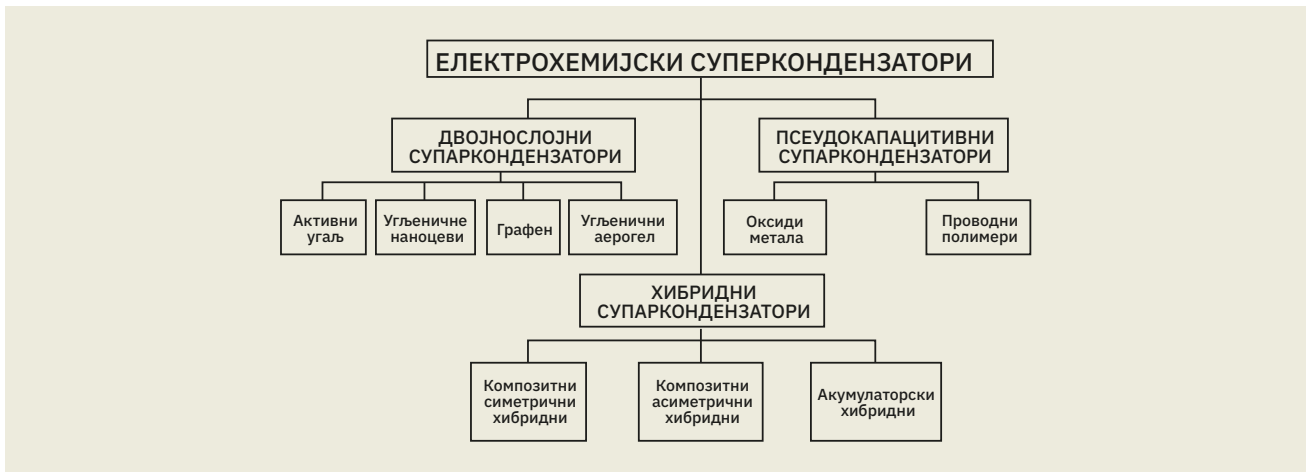
на слици 4. У испражњеном стању, јони у електролиту су хаотично распоређени између две електроде. Довођењем спољашњег једносмерног напона, на негативној електроди се јавља вишак електрона, који је компензован катјонима из раствора уз формирање електрохемијског двојног слоја. На позитивној електроди се јавља мањак негативног наелектрисања који се компензује адсорпцијом анјона. Током пражњења, електрони са негативног електроде кроз спољашње коло изазивају проток струје и компензују позитивно наелектрисање позитивне електроде, а јони се поново хаотично распоређују у електролиту. Пошто се овде ради само о електростатичком привлачењу, брзина одигравања пуњења и пражњења је веома велика, током које се могу добити врло велике јачине струје. С обзиром да се при овој реакцији не размењују електрони као код класичних електрохемијских реакција, активни материјали електрода не трпе практично никакве промене и број циклуса пуњења и пражњења може бити и до 10^6 , за разлику од акумулатора који могу радити до мање од 1000 циклуса.



СЛИКА 4.

Схематски принцип рада електрохемијског двојнослојног суперкондензатора

Од проналаска електрохемијских двојнослојних суперкондензатора (енг: *Electrochemical Double Layer Supercapacitors*, EDLS) заснованих на угљеничним материјалима 50-тих година прошлог века, током времена је пронађен и читав низ различитих материјала и конфигурација које показују сличне особине као двојнослојни суперкондензатори. На слици 5 је приказана груба подела суперкондензатора. Прва од две основне групе су двојнослојни суперкондензатори, обично симетричне структуре који користе различите угљеничне материјале (активни угаљ, различите угљеничне наноцеве, графен и угљеничне аерогелове) и располажу са веома малом енергијом $\sim 5 \text{ Wh kg}^{-1}$, али веома великом снагом реда неколико десетина kW kg^{-1} . Друга група су псеудокапацитивни суперкондензатори, који користе неке оксиде метала (RuO_2 , MnO_2 , IrO_2) или проводне полимере (полианилин, полипирол, политиофен и сл.) који поред акумулације јона на површини поседују и одређени удео Фарадејске природе, односно размењују електроне током реакције али кроз низ дискретних стања. Ови материјали имају повећан садржај енергије, $\sim 15\text{-}20 \text{ Wh kg}^{-1}$, мањи садржај снаге, реда kW kg^{-1} , али и знатно мањи број циклуса, до неколико хиљада. У циљу повећања снаге и броја циклуса, последњих година развијају се хибридни суперкондензатори, који могу бити симетрични композити (на пример угљенични материјали модификован оксидом метала или проводним полимером), асиметрични композитни хибриди (на пример угљенични материјал модификован проводним полимером као једна електрода у комбинацији са угљеничним материјалом модификованим оксидом метала), и акумулаторски хибриди, који комбинују једну суперкапацитивну электроду и једну акумулаторску электроду.



СЛИКА 5. Подела суперкондензатора

Хибридни системи

За разлику од досада разматраних електрохемијских система код којих се све компоненте налазе у једном кућишту, хибридни системи имају спољашњу акумулацију бар једне од активних супстанци. Основни представници су проточни редокс акумулатори, горивни галвански спрегови и метал-ваздух акумулатори.

Проточни редокс акумулатори

Принцип рада проточних редокс акумулатора је циркулација електролита из спољашњих резервоара кроз електрохемијску ћелију, као што је приказано на слици 6, а током пуњења и пражњења електролити се упумпавају кроз електрохемијски реактор. При пуњењу активна супстанца из раствора се на негативној електроди редукује, а на позитивној оксидује, а при пражњењу се одигравају супротне реакције.

Као извор електричне енергије за процес пуњења може се користити било који конвертор, али су ови акумулатори, с обзиром да могу имати значајне капацитете, превасходно намењени за акумулацију електричне енергије добијене из фотонапонских претварача. Постоји више врста редокс акумулатора, али су данас углавном у употреби на бази: ванадијумског (VR); цинк - бромидног (ZnBr) и полисулфид - бромидног (PSB) редокса. Електродне реакције се одигравају у одељцима ћелије, који су раздвојени јоно-измењивачком мембраном да не би дошло до мешања анолита и католита. Електроде су на бази порозног угљеничног материјала (графитна тканина) са или без каталитичког слоја. Снага (kW) и енергија (kWh) редокс акумулатора су независне једна од друге. Снага је дефинисана величином и бројем ћелија док је енергетски капацитет одређен количином електролита ускладиштеним у резервоарима. Типичне карактеристике редокс акумулатора су дате у Табели 2.

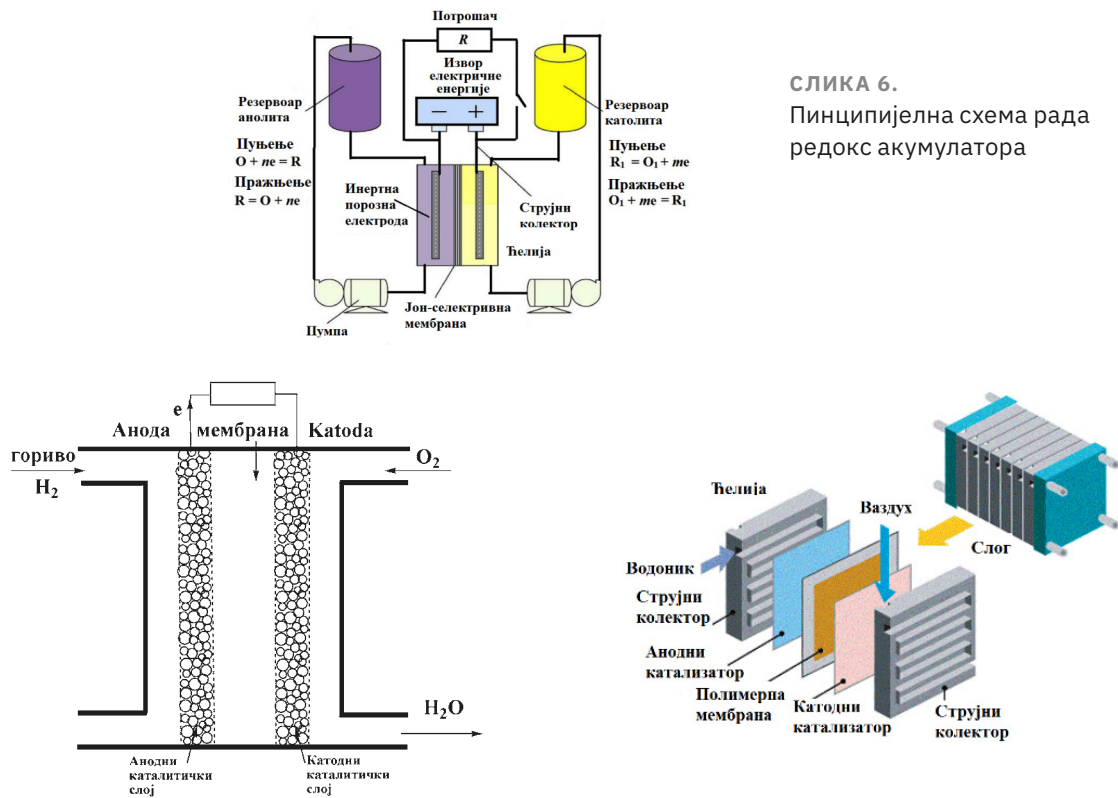
Горивни галвански спрегови

Горивни галвански спрегови (ГГС) су електрохемијски системи који конвертују потенцијалну хемијску енергију горива, обично водоника, директно у електричну енергију у облику једносмерне струје ниског напона уз високо искориштење. Укупна електрохемијска реакција одговара сагоревању горива у присуству кисеоника као оксиданса, али због просторне раздвојености долази до усмереног протока наелектрисања кроз спољашње електрично коло (потрошача), од аноде ка

катоди и појаве електричне струје, слици 7. Са друге стране, електрични баланс се успоставља усмереним кретањем јона кроз електролит. Конструкција ГГС је релативно једноставна и састоји се од одељка за довод горива и оксиданса, гасно-дифузионих електрода са катализаторима и мембране која уједно служи и као електролит или носач електролита. Међутим, с обзиром да је напон појединачне ћелије реда величина 0,5 до 0,9 V, више ћелија се редно везује у слог да би се добио виши напон, слика 7. Типично, дебљина једне ћелије је реда 0,5-2 mm, па је слог састављен од више десетина ћелија дебљине неколико центиметара.

ТАБЕЛА 2. Поређење карактеристика различитих редокс акумулатора

	VRA	ZnBr	PSB
Напон, V	1,25	1,85	1,35
Напон пражњења, V	1,15	1,6	1,2
Специфична енергија, Wh kg ⁻¹	10-30	35-55	20-50
Снага, MW	0,5-100	1-15	0,05-1
Радна температура, °C	0-40	50	50
Број циклуса	12 000	–	~2 500
Ефикасност, %	85	75	75



СЛИКА 7. Схематски приказ ћелије горивног галванског спрега (лево) и приказ ћелије и слога горивног галванског спрега (десно)

Основни типови ГГС се могу поделити према радној температури на ниско ($t < 250^{\circ}\text{C}$) и високо температурне ($t > 300^{\circ}\text{C}$). Према врсти електролита ГГС се деле на:

- полимер електролитне (polymer electrolyte fuel cell, PEFC),
- алкалне (alkaline fuel cell, AFC),
- фосфорно киселинске (phosphoric acid fuel cell, PAFC),
- растопљено карбонатне (molten carbonate fuel cell, MCFC),
- оксидно керамичке (solid oxide fuel cell, SOFC).

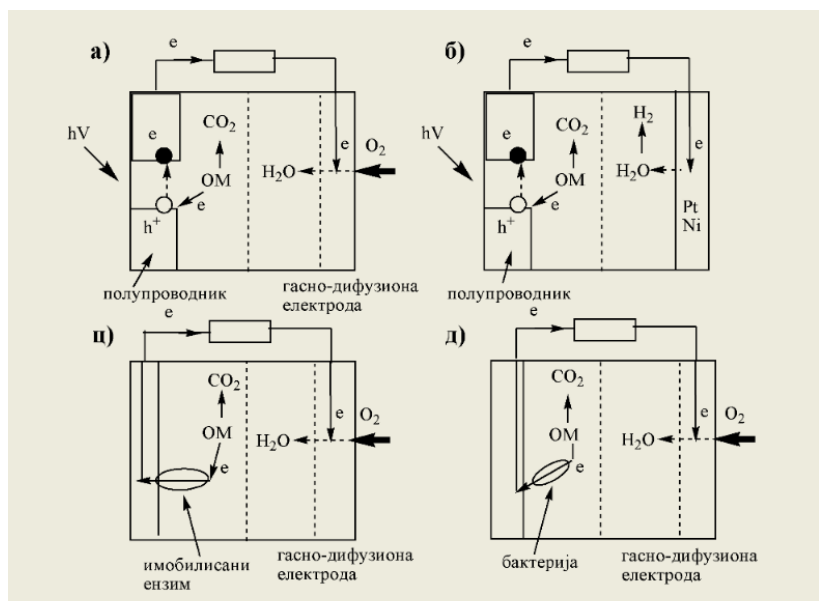
У Табели 3 је дата подела ГГС према врсти електролита са основним радним карактеристикама.

ТАБЕЛА 3. Подела и основне карактеристике ГГС

Тип ГГС	Електролит	t / °C	P / bar	/ %	w / kW m ⁻²
PEFC	полимерна мембрана	80	~4	60 - 65	3,5 - 14
AFC	30-80 % КОН	80	1 - 5	50 - 60	0,7 - 8
PAFC	100 % фосфорна киселина	200	1 - 10	40	0,8 - 1,9
MCFC	Li/K-CO ₃	650	1 - 10	48 - 56	0,1 - 1,5
SOFC	Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	1000	~1	55 - 65	1,5 - 5

Као гориво у ГГС, у принципу, се могу користити различите супстанце које се могу добити из биообновљивих извора (етан, метанол, етанол, биогас и сл.), али се водоник због свог високог специфичног теоријског капацитета од 26,8 Ah g⁻¹, као и лоше ефикасности ГГС при раду са набројаним супстанцама, услед тровања каталитичких материјала, сматра горивом избора за већину ГГС. Још једна велика предност употребе водоника у ГГС је то што је практично једини продукт реакције - вода, тако да је он и најприхватљивије гориво са становишта смањења емисије гасова стаклене баште.

Нови типови горивних галванских спрегова



СЛИКА 8.
Принципијелне схеме фото (а и б) и био горивних галванских ћелија (ц и д)

Поред класичних горивних спрегова, у скорије време се испитују и нови типови заснованим на анодној оксидацији загађујућих отпадних органских материја применом полупроводника у фото-електрохемијским горивним спреговима и биогоривним ћелијама уз примену бактерија и ензима.

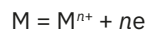
Код фото-електрохемијских горивних спрегова, постоје два начина рада, као што је приказано на слици 8. Фотони енергије $h\nu$ изазивају екситацију и генерисање парова електрон-шупљина ($e - h^+$) у аноди од полупроводника. Шупљине као веома јаки електрон акцептори одузимају електрон од неке органске материје (ОМ) односно окидишу је у принципу до угљен-диоксида. Електрони из проводне зоне полупроводника кроз спољашње електрично коло прелазе на катоду и могу редуктовати кисеоник слика 8а или воду до биоводоника, слика 8б. На тај начин се врши симултана деградација загађујућих материја, добијање електричне енергије

и/или биоводоника. Сличан принцип рада је и биогоривних спрегова, с тим што су електрон акцептори различити ензими, слика 8ц, или бактерије, слика 8д (слични сојеви бактерија који се налазе у пробавном тракту преживара).

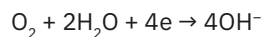
Ове врсте горивних спрегова су још у фази лабораторијских испитивања и могу обезбедити релативно мале струје и напоне, реда стотинак микроампера по квадратном сантиметру и 0,2-0,6 V. Али узимајући у обзир огромне запремине отпадних вода, површине електрода би у принципу биле реда неколико квадратних метара што би давало густине струја реда 1-5 A m², и које би се могле користити за напајање електричних система за пречишћавање вода (на пример: пумпе, расвета, мешалице и сл.).

Метал-ваздух акумулатори

Електрохемијски извори енергије система метал - ваздух, данас представљају углавном хибридне примарне елементе и заснивају се на анодној реакцији растварања електронегативног метала, на пример, цинка, алуминијума, магнезијума или литијума:



и катодној редукцији кисеоника из ваздуха:



Због корозионе нестабилности набројаних метала у киселим растворима, реакција се одиграва обично у алкалним, неутралним растворима или апротонским растворачима. Данас се развијају и пуњиви метал - ваздух елементи. Типичне карактеристике неких типова метал -ваздух система су приказане у Табели 4. Из табеле се може видети да овакви системи далеко превазилазе до сада разматране акумулаторске системе по реално оствареној специфичној енергији (w_s).

ТАБЕЛА 4. Основне карактеристике неких метал - ваздух елемената

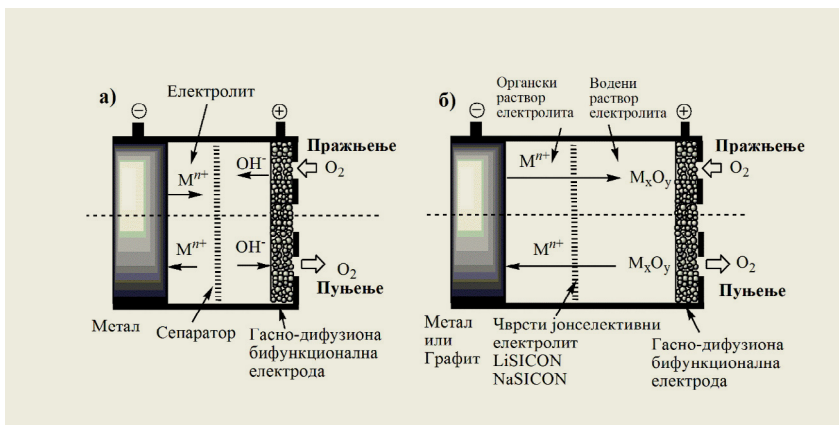
Тип	Zn	Fe	Al	Mg	Na	K	Li
$U_{t,o} / V$	1,65	1,28	2,71	3,09	2,27	2,48	2,96
U / V	1,2-1,3	~1	1,1-1,8	1,4-2	~2,2	~2,4	~2,6
$w_{s,t} / Wh kg^{-1}$	1086	763	2796	2840	1106	935	3458
$w_s / Wh kg^{-1}$	350-500	60-80	300-500	400-700	?	?	500?
Релативна цена	1	0,22	0,95	1,48	9,2	11	40

Од набројаних метала данас је у употреби само систем на бази цинка, а доста се ради на развоју литијумских система. Системи на бази алуминијума и магнезијума услед корозионе нестабилности, користе се само у специфичним применама и обично се активирају (урањањем у електролит) непосредно пре употребе. Услед значајне корозије алуминијума и магнезијума у алкалним растворима, системи на бази ових метала се користе у морској води.

Типична конструкција оваквих елемената, приказана на слици 9, релативно је једноставна и састоји се од металне аноде, електролита, мембране - сепаратора, и кисеоничне електроде од високопорозног угљеничног материјала са катализатором, тзв., гасно-дифузионе катоде. Међутим, велики проблем управо представља кисеонична електрода која мора да задовољи бифункционалност, односно да има добре карактеристике за редукцију кисеоника током пражњења и за реакцију из-

двајања кисеоника током пуњења. Код метала који се могу примењивати у воденим растворима електролита, слика 9а (Zn, Al, Fe, Mg) реакција редукције кисеоника се одиграва релативно задовољавајућом брзином. Међутим код алкалних метала због веома ниског електродног потенцијала водени раствори електролита се не могу примењивати. За овакве системе се морају користити апротонски растварачи код којих је реакција редукције кисеоника веома спора, а не би могли ни да се пуне пошто се из апротонских растварача не издваја кисеоник него долази до његове деградације до угљен-диоксида.

Проналаском керамичких мембрана на бази $\text{Li}_2\text{M}(\text{PO})_4$ или $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ – LiSICON (акроним од енг: **L**ithium **S**uper **I**onic **C**ONductor) односно $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $0 < x < 3$ – NaSICON (акроним од енг: **N**a **S**uper **I**onic **C**ONductor), које имају способност да пропуштају јоне литијума односно натријума, али не и молекуле воде, данас се углавном развијају системи који са стране литијума садрже апротонски органски растварач, одвојен од воденог електролита керамичком мембраном, као што је приказано на слици 9б. Главни проблем представља реакција Li^+ и Na^+ јона са хидроксидним јонима и формирање слабо растворних литијум(натријум)-хидроксида/оксида који временом запушава поре ваздушне електроде, које је током пуњења потребно разложити на јоне литијума односно натријума и кисеоник довођењем енергије из спољашњег извора.



СЛИКА 9. Принципијелне схеме метал-ваздух акумулатора са воденим раствором електролита (а) и комбинацијом водених/апротонских електролита и керамичке мембране (б)

Београдска школе електрохемије има дугу традицију истраживања у области електрохемијских извора електричне енергије. Започета су оснивањем Института за хемију, технологију и металургију (ИХТМ) 1961. године и стварањем Групе за галванске гориве спрегаве, којом је руководио проф. Панта Тутунџић. У почетку ова група се састојала од сарадника Катедре за физичку хемију и електрохемију Технолошко-металуршког факултета (ТМФ). Неколико година након смрти проф. Тутунџића, 1970. долази до поделе на Одељење за електрохемију (данас Центар за електрохемију ИХТМ) и Одељење за хемијске изворе струје (ИХИС). Оба одељења, 1974. трансформисана у Институте, су интензивно радила на развоју различитих типова електрохемијских извора енергије. Центар за електрохемију је дао изузетан допринос у фундаменталним истраживањима реакција оксидације малих органских молекула као потенцијалних горива у горивним спрегавима и реакцији редукције кисеоника, али и развоју метал-ваздух хибридних елемената. Та истраживања су резултирала развојем алуминијум-ваздух елемента, „металне свеће”, који је крајем осамдесетих и патентиран. У последњих двадесетак година покренута су и истраживања на развоју материјала за суперкондензаторе, пре свега композита на бази угљеника и металних оксида. ИХИС је тежиште истраживања ставио на развој термички активираних батерија, углавном за војну примену, и развој различитих легура за оловне

акумулаторе. На ТМФ се током осамдесетих и деведесетих интензивно радило на реакцији редукције кисеоника, примарним и секундарним литијумским системима, метал-хидрид акумулаторима, а почетком овог века и на примени електропроводних полимера као катодних и анодних материјала у акумулаторима, а касније и у хибридном суперкондензаторима акумулаторског типа. Најновија истраживања усмерена су на нове типове био и фото горивних галванских спрегова. Факултет за физичку хемију је дао значајан допринос развоју различитих једињења за интеркалацију алкалних и других јона у воденим растворима електролита. Значајан допринос је произашао из испитивања различитих материјала добијених карбонизацијом у реакцији редукције кисеоника. Такође, у Институту Винча, постоји група која се бави складиштењем водоника и развојем материјала за горивне галванске спрегове.

Проф. др Бранимир Гргур
Технолошко-металуршки факултет
Универзитета у Београду

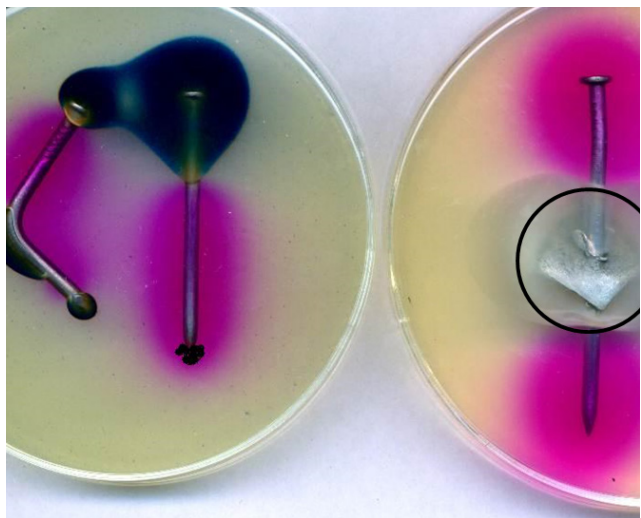
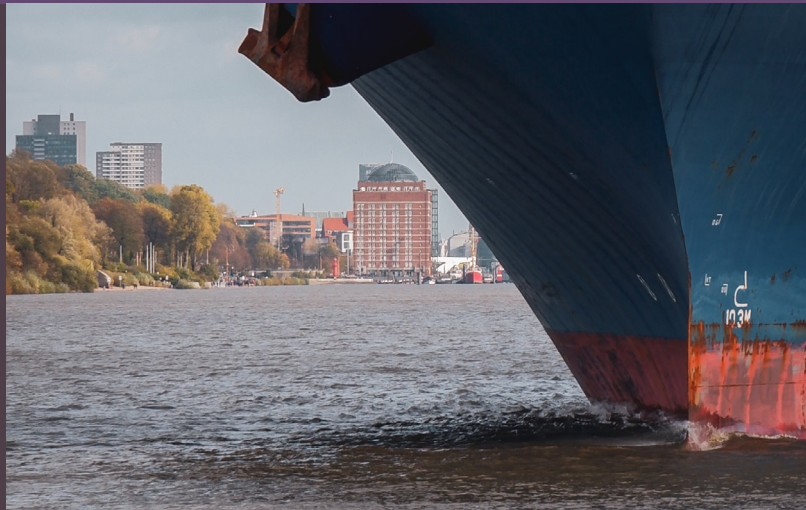
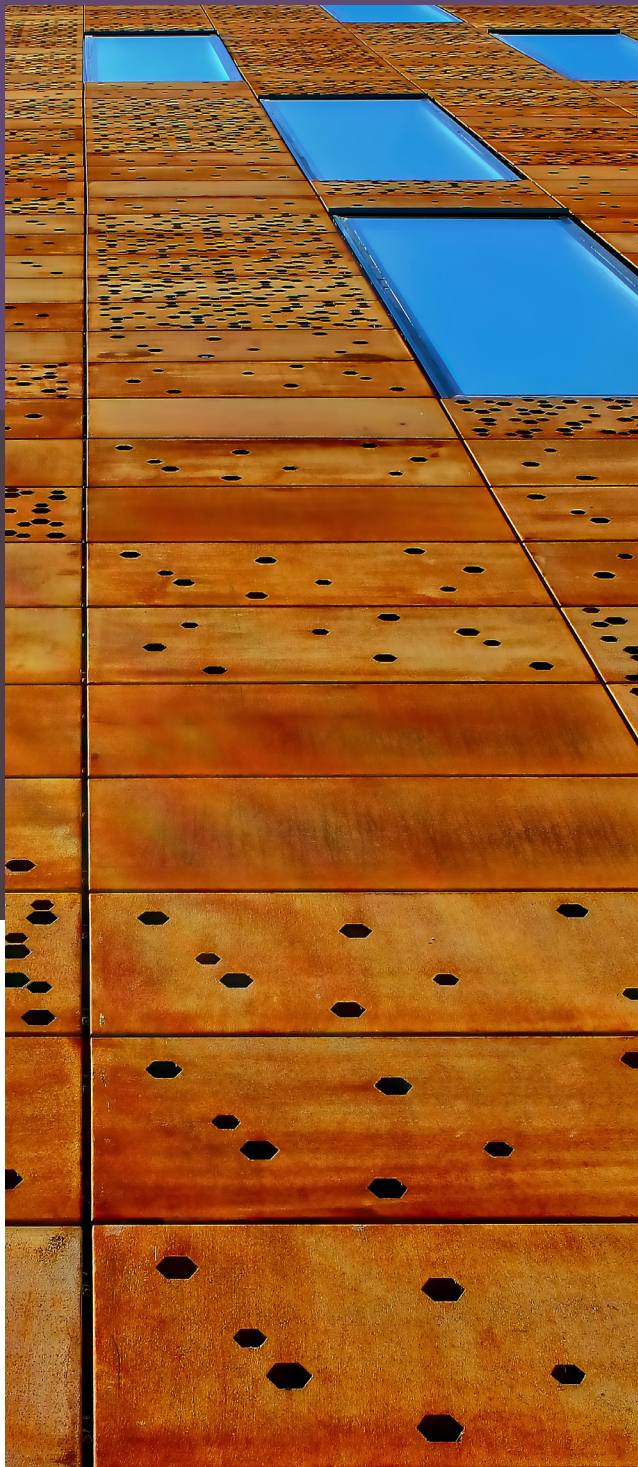
Electrochemical power sources

SUMMARY

Electrochemical power sources (EPS) are devices which can convert potential chemical energy of active materials into electric energy. Depending on the reversibility of chemical reactions, EPS can be divided into two main groups. Primary power sources, which are usually called batteries, are assembled in a charged state and after discharge cannot be charged again. On the contrary, secondary power sources (accumulators and supercapacitors) after discharge can be regenerated, charged, with external power sources. Primary power sources like zinc-manganese dioxide, lithium-manganese dioxide, zinc-silver oxide etc. have limited applications. The main representatives of accumulators are lead sulfate-lead oxide, metal hydride-nickel oxide and systems based on lithium (lithium-ion and lithium polymer). They possess specific energy in the range of 30 to 200 Wh/kg and limited specific power of up to 150 W/kg. Additionally, accumulators have limited number of charge discharge-cycles, usually below 1000. Supercapacitors can store small amounts of energy, in the range of ~5 to 20 W/kg, but very high power in the range of few kW/kg with a very high number of charge-discharge cycles in order of 1×10^6 . On the other hand, materials for supercapacitors are very different, but can be categorized in three main groups: carbon based symmetric, pseudocapacitive symmetric (RuO_2 , MnO_2 , conducting polymers) and hybrid symmetric or asymmetric which combine composites of latter two materials or some battery materials. Batteries, accumulators and supercapacitors are compact devices assembled in a cell containing active materials, an electrolyte, contacts, and separators in the same case. The third group is hybrid electrochemical power sources. They are characterized by the external accumulation of one or both electroactive materials. The main representatives are classical fuel cells in which fuel (hydrogen, methanol etc) and oxidizer (oxygen) are stored out from the cell, and new types bio- (enzymatic and microbial) and photo fuel cells that can simultaneously oxidize various waste from water using oxygen from air as cathodic reaction. Among fuel cells, redox flow accumulators are very significant due to large capacity and energy with main representatives being: vanadium, zinc-bromine and polysulfide-bromine systems. They store active materials in external tanks which circulate through electrolyzer. Third subgroup of hybrid power sources are metal – air primary or secondary cells. Anodic reaction is the dissolution of metals (Zn, Fe, Al, Mg, Li, Na, K) while the cathodic reaction is oxygen reduction reaction. Due to very high capacity and energy acquired from relatively inexpensive metal – air cells, intensive work on their development is in progress.

Prof. Branimir Grgur, PhD

Faculty of Technology and Metallurgy,
University of Belgrade

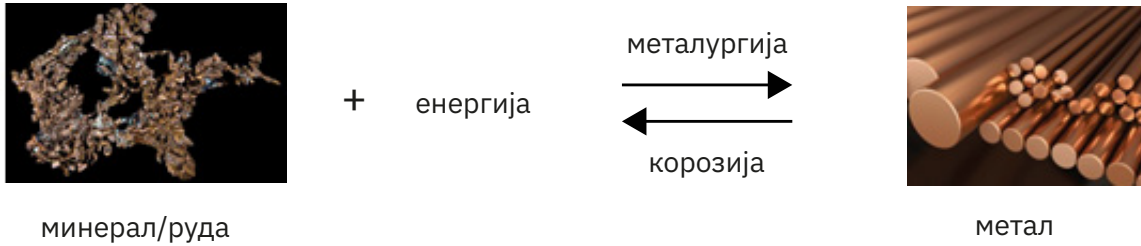


Корозија и заштита од корозије

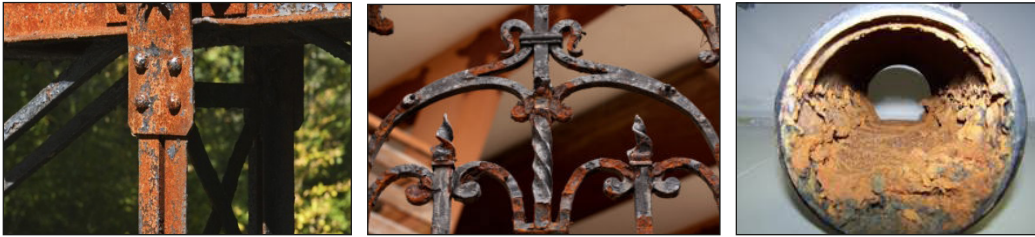


Корозија представља разарање материјала под дејством спољашње средине. Сви материјали се разлажу током времена, али различитим брзинама, углавном се најлакше растварају метали, па се појам корозије данас углавном посматра као разарање метала. Назив потиче од латинске речи *corrodere*, што значи нагризати.

Суштина корозије метала се састоји у прелазу метала у стабилније стање/продукте, као што су оксиди, хидроксиди, соли, итд. Наиме, метали се у природи налазе у оксидованом стању, углавном у облику минерала оксида или сулфида. Да би се из минерала добио метал потребно је утрошити одређену енергију, и као последица тога, када се неки метал остави да стоји без посебне заштите он ће тежити да се врати у своје природно стање, односно у облик оксида или сулфида (слика 1). Тада се каже да метал кородира (слика 2). Када се посматра неки метал, он обично делује неуништиво, међутим, ниједан метал није хемијски стабилан, питање је само колико брзином се разара/кородира.



СЛИКА 1. Спонтани прелаз метала у стабилније стање



СЛИКА 2. Илустрације корозије метала

Сматра се да становници индустријски развијених земаља живе у друштвима базираним на металима, зато што се метали данас веома много користе у разним гранама привреде и индустрије: у изградњи стамбених зграда, мостова, превозних средстава (аутомобила, возова, аутобуса, авиона, бродова), ценовода, ограда, резервоара, конзерви за храну и пића, компјутерских дискова, жица и конектора, у људском организму код вештачких кукова, колена, зуба, шrafoва, накит се израђује такође од метала, споменици, новчићи, алатке, Сви ови предмети и конструкције подлежу корозији.

Губици услед корозије материјала данас достижу неслућене размере. Гвожђе/челик је метал који је најраспрострањенији конструкциони материјал и количина гвожђа и челика која годишње подлеже корозији износи једну четвртину до једну трећину укупне годишње производње. Економски аспект губитака услед корозије је огроман. Још 1937 г. предузеће Шел (Shell) је својим натписом на изложби у Бриселу: „Док ово читате 760 kg гвожђа је искородирало”, покушало да једним бројем прикаже материјалне губитке у челику који су настали услед корозије. У исто време је показано да сваке године у Лондону падне око 750 000 t киселе кише (од сумпорне киселине) која настаје при сагоревању угља: ова количина сумпорне киселине може да раствори више од 400 000 t гвожђа. Годишњи трошкови изазвани корозијом данас се процењују у билионима долара ($2,5 \cdot 10^{12}$ \$).

Корозија се јавља свуда и зато је она веома опасан, као и скуп, феномен, и једна је од најштетнијих природних појава које се данас дешавају. Сматра се да 3-5 % бруто националног дохотка земље одлази на санирање штете проузроковане корозијом или на превентивне мере да до ње не дође. Поред велике материјалне штете корозија може да проузрокује и велике губитке у људским животима. Услед корозије се руше мостови и зграде, пуцају цеви, цуре резервоари са хемикалијама, као и цеви у нашим купатилима. Кородирани електрични контакти могу да буду узрок пожара, кородирани метални имплантати у људском организму доводе до тровања крви, загађење околине је проузроковало оштећења услед корозије великог броја уметничких дела широм света. Корозија представља опасност и за безбедно одлагање радиоактивног отпада, који мора да се складишти током десетина хиљада година.

Корозиони процеси метала се деле на хемијске и електрохемијске. Хемијска корозија се дешава у присуству гасова на високим температурама (на пример кисеоника, хлора, хлороводоника, сумпор-диоксида...), али и на собним температурама у одсуству влаге. До хемијске корозије може да дође у срединама које нису проводници електричне енергије, као што су нпр. органске течности. Типичан облик ове врсте корозије је корозија нафтовода под дејством сумпорних једињења или угљен-диоксида растворених у нафти, а такође је изражена у индустријским постројењима који раде на повишеним температурама и притисцима.

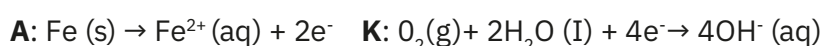
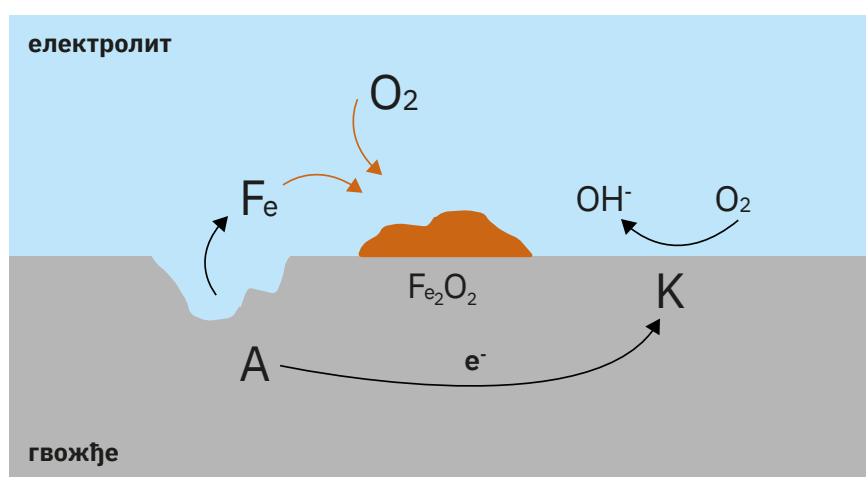
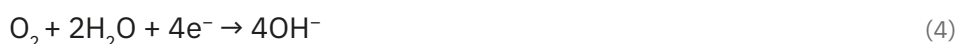
Електрохемијска корозија се одиграва када се метал нађе у контакту са раствором који проводи електричну струју, односно са електролитом и покорава се електрохемијским законима. Површина метала никада није потпуно хомогена, на њој увек постоје места која садрже неке примесе или места која су механички напрегнута, нпр. савијањем. Нека од таквих места имају већу тежњу ка растварању, а нека су погоднија за редукцију јона водоника или раствореног кисеоника који се налазе у електролиту који кваси метал (слика 3). Места која се растварају, односно на којима долази до оксидације метала:



имају негативнији електродни потенцијал и она представљају анодне зоне (Me^{z+} —јони метала, $z\text{e}^{-}$ —број електрона који се ослободи у реакцији растварања). Катодне зоне су површине са позитивнијим електродним потенцијалом и на њима се одигравају реакције редукције неког оксидационог средства, Ох, до редукованог облика, Red:



У катодним зонама се обично одигравају реакције редукције воде и кисеоника. На пример, у неутралним електролитима (једначине 3 и 4):



СЛИКА 3. Електрохемијска корозија гвожђа (А: анодна зона, К: катодна зона)

Површина метала на којој постоје анодне и катодне зоне се може схватити као скуп повезаних галванских спрегова или микрогалванских спрегова. Другим речима, узрок електрохемијске корозије је постојање микрогалванских спрегова на површини метала. Поред нехомогености метала микрогалвански спрегови могу да буду и последица нехомогености састава електролита, као и различитих физичких услова (температура, притисак, спољашње електрично коло) којима су поједини делови метала изложени.

По типу, електрохемијска корозија се може поделити на:

- хомогену или униформну и
- нехомогену или неуниформну, односно локализовану корозију.

Код хомогене корозије долази до равномерног губитка масе, односно смањивања дебљине метала по целокупној површини. Она се одиграва на металима и легурама на којима се услед постојања великог броја скоро идентичних микро-корозионих спрегова метал равномерно раствара. Рђање челика или гвозђа, као и тамњење сребрног накита или есајга су примери хомогене корозије (слика 4). Ова врсте корозије је мање опасна пошто се лакше прати и самим тим може и на време да се санира.



СЛИКА 4.

Примери хомогене корозије метала

Нехомогена корозија се не одиграва истом брзином на целом материјалу, већ је на појединим местима на површини она убрзана. Често се зове и локална корозија пошто обично доводи до веома брзе селективне оксидације метала на малој површини или у зонама површине метала у додиру са корозионом средином. Најчешће се одиграва уз минимални губитак масе метала али може довести до катастрофалних последица, као што су губици механичких својстава материјала, спојева, појаве пукотина на цевоводима, мостовима, и др.

Најчешћи видови нехомогене корозије су (слика 5):

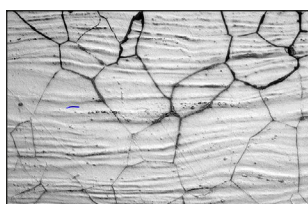
- међукристална корозија,
- напонска корозија,
- корозија у зазору,
- тачкаста (питинг),
- галванска корозија,
- микробиолошка корозија,
- водонична кртост.

Међукристална корозија се одиграва дуж граница зрна појединих легура у специфичним срединама. Често се јавља у нерђајућим челицима, када услед термичког третмана, приликом заваривања челика, долази до излуживања хрома дуж границе зрна и преципитације хром карбида. Пошто је хром важан за корозиону стабилност нерђајућег челика, границе зрна осиромашене хромом постају подложне корозији у електролиту и понашају се као аноде, док је само зрно хомогеног састава и понаша се као катода (слика 5а).

Напонска корозија настаје услед комбинованог деловања корозионе средине и силе затезања, сабијања или заосталих сила које потичу од процеса обликовања метала (слика 5б). Поједини материјали постају подложни корозији само у одређеним електролитима када су подвргнути некој сили. Силе које доводе до ове врсте корозије су обично последица ширења или контракција које се јављају услед великих температурних промена или у термичким циклусима. Тада се постојеће микро-пукотине (грешке у материјалу) шире у дубину метала или легура у присуству одређених агенаса корозије, који иначе не би довели до корозије датог материјала. Напонска корозија се често јавља уз међукристалну корозију.

Корозија у зазору се јавља у уском простору између две површине (спојеви, прирубнице, заптивачи...) у којима је отежана конвекција/проток електролита услед чега долази до брзог локалног трошења оксидационог средства (нпр. кисеоника) и постижу се локално агресивнији услови околине. Као последица тога потенцијал метала у зазору се негативира, односно он постаје анодна зона. Пошто је део површине метала ван зазора катода, и много је веће површине, анодна реакција се убрзава, односно метал у зазору се веома брзо раствара (слика 5ц).

Тачкаста корозија (*pitting*, питинг корозија), се углавном одиграва на металима који имају неки заштитни слој на површини (природно или вештачки формиран оксидни заштитни филм или органску превлаку) у присуству агресивних анјона као што су: флуориди, хлориди, бромиди, сулфати и сл. Многи метали су подложни тачкастој корозији, као нпр. алуминијум, титан, никл, бакар, нерђајући челици и др., док је хром отпоран на ову врсту корозије. Хлоридни јони су присутни у многим агресивним срединама, на пример у морској води, у соли која се зими посипа по путевима, храни, хемијској индустрији и зато представљају посебно опасне јоне. Они, или неки други анјон, се адсорбују на оксидном филму и реагују са њим формирајући растворни комплекс. Ова реакција се одиграва локално, на одређеном месту на површини оксида, при чему остали део метала делује као катода велике површине, на којој се одигравају реакције редукције, чиме се локално растварање оксидног филма убрзава. Последица оваквог локалног растварања оксида је растварање метала испод оксида у виду рупица које веома брзо могу да перфорирају метал, што доводи до слабљења конструкција (слика 5д).



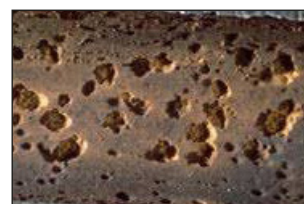
а) међукристална корозија



б) напонска корозија



ц) корозија у зазору



д) тачкаста (питинг) корозија

СЛИКА 5. Примери нехомогене корозије метала

Галванска или контактна корозија се јавља на месту додира два метала који имају различите електрохемијске потенцијале и налазе се у електролиту. Метал са негативнијим потенцијалом се понаша као анода и раствара се, док се метал са позитивнијим потенцијалом понаша као катода (слика 6). Што је већа разлика у потенцијалима два метала биће већа и погонска сила за одигравање корозије и метал са негативнијим потенцијалом ће се интензивније растварати. Који метал на споју ће се понашати као анода, а који као катода, може да се одреди на основу електрохемијског низа, или Волтиног низа (назван по Алесандру Волти који га је први саста-

вио) који представља низ метала поређаних по растућој вредности стандардног електродног потенцијала. Електрохемијски низ метала је: K, Na, Ca, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au, што значи да у овом низу калијум има најнегативнији електродни потенцијал, док је злато најплеменитији метал. Ако се у условима влажне атмосфере нађу у контакту, на пример, бакар (метал са већим потенцијалом) и челик кородираће челик, а на споју челика и цинка (негативнији потенцијал од челика) доћи ће до растварања цинка. Штете од оваквог типа корозије могу да буду велике, како у индустрији, тако и у домаћинствима. Поред директне штете, као што су пуцање цеви, резервоара, гасовода,... значајне су и индиректне последице, нпр. цурење опасних хемикалија или гаса, могућа експлозија, поплаве и др.



СЛИКА 6.

Пример контактне корозије на споју цеви од поцинкованог челика и бабра

Микробиолошка или бактеријска корозија је тип корозије метала и неметала који се одиграва под дејством микроорганизама или производа који настају њиховом метаболичком активношћу, као што су ензими, егзо полимери, органске и неорганске киселине, као и гасови амонијак или водоник-сулфид. Многе врсте аеробних и анаеробних бактерија својим присуством на површини материјала доводе до промене локалних услова на површини, који погодују електрохемијским реакцијама корозије. Микробиолошка активност утиче на катодну и/или анодну реакцију, које се одигравају на граници површина метал/биофилм, нарочито када су ови организми у контакту са површином метала, стварајући биофилм на њој. Бактерије и многи други микроорганизми, као алге и гљиве, су присутни у скоро свим воденим срединама у природи, као и у течностима у индустрији и отпадним водама. Заштита од микробиолошке корозије се постиже или применом бактерицидних средстава или честим обнављањем заштитних превлака.

Водонична кртост настаје апсорпцијом водоника у кристалну решетку метала. Када је концентрација водоника уз површину метала већа од његове концентрације у унутрашњости метала водоник ће дифундовати у масу метала, што ће довести до напрезања кристалне решетке и губитка дуктилности, механичких својстава и пуцања материјала.

Корозиона стабилност метала или легуре се одређује на основу брзине којом посматрани материјал кородира. Брзина корозије може да се одреди различитим неелектрохемијским или електрохемијским методама и изражава се као: губитак масе материјала ($\text{g m}^{-2} \text{god}^{-1}$), губитак дебљине (mm god^{-1}), густине струје корозије применом Фарадејевог закона ($\mu\text{A cm}^{-2}$).

Постоје различити приступи и методе заштите од корозије металних конструкција, они који се постижу током пројектовања предмета и конструкција и они који се спроводе током примене.

Пројектовање подразумева:

- Одговарајући дизајн
- Избор одговарајућих материјала

Примена се односи на:

- **Модификацију спољашње средине**
 - Влажности
 - Уклањање кисеоника и других оксиданаса
 - Уклањање агресивних агенаса, нпр. хлора
 - Температуре
 - Брзине флуида
 - Примена инхибитора
- **Примена превлака**
 - Металне превлаке (цинковање, никовање, ...)
 - Неорганске превлаке (оксидне, фосфатне, емајлирање, ...)
 - Органске превлаке
- **Електрохемијска заштита**
 - Катодна заштита
 - Анодна заштита

Пројектовање представља превентивне мере којима је могуће смањити проблеме и трошкове проузроковане корозијом. Одговарајућим дизајном конструкција може се елиминисати нпр.: задржавање течности у једном делу конструкције, стварање зазора, напрезање материјала, олакшати проток електролита и др. Избор материјала се врши на основу бројних параметара, као што су агресивност средине, планирани век трајања, врста примене, сигурност инсталација, конструкција, машина и уређаја.

Заштитне мере које се спроводе током примене су праћене одржавањем и контролом, мада се заштита превлакама може посматрати и као превентивни и заштитни поступак. С обзиром да се током корозије на површини одигравају истовремено и анодна и катодна реакција, заштита се може постићи спречавањем услова за одигравање било које од ове две реакције, или бар смањивањем њихових брзина.

Инхибитори корозије су хемијска једињења која се додају у раствор електролита ради смањивања брзине корозије супстрата. У односу на средину у којој се примењују могу бити инхибитори за киселе и неутралне растворе, инхибитори у гасовитој фази и оне у премазима. На основу механизма којим делују деле се на адсорпционе, пасивирајуће, преципитационе, оне који уклањају кисеоник, и др. На основу ефекта на парцијалне реакције на електродама могу да буду анодни (утичу на смањивање анодне реакције растварања метала), катодни (смањују брзину катодне реакције) или мешовити инхибитори (утичу на обе парцијалне реакције).

Заштитом реактивних метала превлакама омогућава се да се истовремено користе механичка својства метала (челика, алуминијума, цинка и др.) а да су они заштићени од корозије. Превлаке које штите метал од корозије, односно заштитне превлаке, могу да буду металне, конверзионе и органске.

Металне превлаке се најчешће наносе потапањем / урањањем (топло цинковање), електрохемијским таложењем, хемијским таложењем, механичким превлачењем, топлим распршивањем или напаривањем. Избор поступка и врсте превлаке зависи од намене, корозионе стабилности, потребне дебљине, планираног времена и услова примене, броја комада на које се превлака наноси, брзине наносења. Данас се користи велики број металних превлака у заштити од корозије (слика 7), као што су превлаке никла, бакра, калаја, цинка и његових легура, алуминијума, због своје штетности по људе и околину све ређе превлаке кадмијума, олова и хрома. Све превлаке представљају баријеру између корозионе средине и металног супстрата, међутим, све комерцијално добијене превлаке су у одређеној мери порозне. По-

ред тога, превлаке током употребе или транспорта могу да буду оштећене. У том случају, важан фактор у заштити превлаком представља галвански контакт/спрег који се јавља на супстрату у бази поре или огреботине на превлаци са материјалом превлаке. У зависности од вредности потенцијала превлаке и супстрата постоје превлаке које су племенитије од супстрата и оне пружају само баријерну заштиту и жртвујуће превлаке, које поред баријерног својства пружају и активну заштиту (катодну заштиту). Због појаве галванског контакта превлаке и подлоге потребно је да су превлаке племенитије од супстрата непорозне, или да су постојеће поре што мањих димензија, чиме се одлаже продирање воде и електролита до металног супстрата. Ово се углавном постиже већим дебелинама превлака, мада се некада поре попуњавају неким органским лаком или другим металом (цинк или калај на никлу).



а) превлака никла

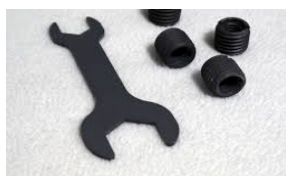
б) превлака бабра

в) превлака калаја

г) превлака цинка

СЛИКА 7. Примери металних превлака

Конверзионе превлаке су неорганске превлаке које се формирају на површини метала реакцијом самог метала са анјонима из раствора у који се метал потапа. Оне се углавном користе за заштиту метала од корозије у атмосферским условима. Најпознатије су фосфатне и оксидне превлаке (слика 8). Оне имају велику порозност тако да саме не обезбеђују довољну заштиту од корозије, па се зато на њих додатно наноси нека органска превлака. Међутим, порозност је повољна за повећање адхезије органске превлаке за металну основу и спречавање ширења корозије испод органске превлаке у случају њеног локалног оштећења. Често се користи и емајл, стаклена прозирна или непрозирна маса, безбојна или обојена металним оксидима, која се на металне плоче, керамичке или стаклене предмете наноси топљењем. Она металне предмете штити од корозије, док код керамичких посуда од глине ствара непропустан слој.



а) фосфатна превлака на челику



б) оксидна превлака на алуминијуму

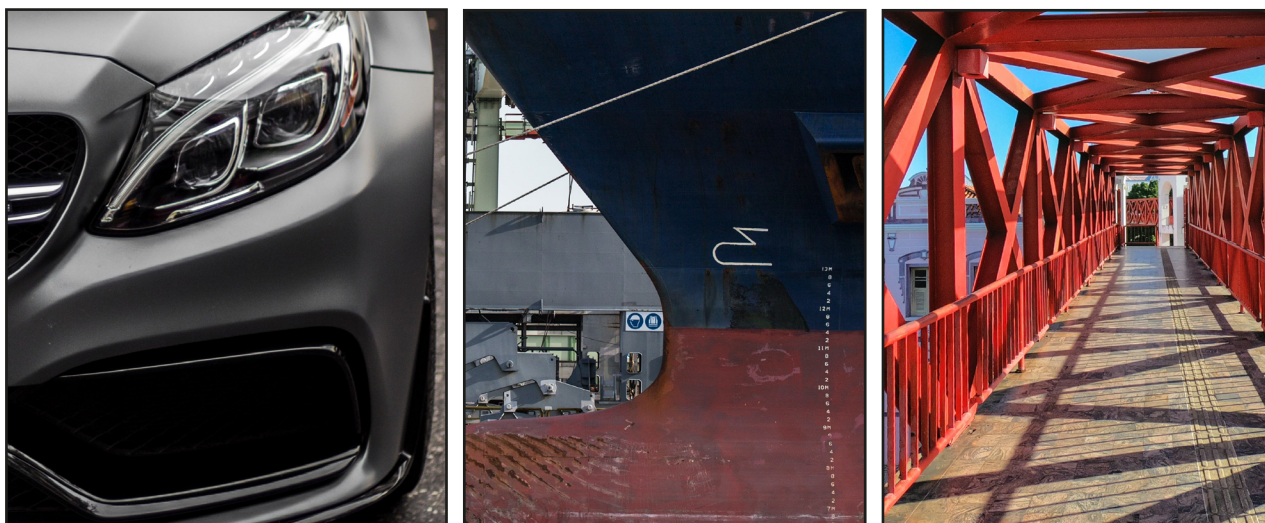


в) емајл

СЛИКА 8. Примери конверзионих превлака

Од неметалних превлака највише се примењују органске превлаке (премази), које поред заштите имају и декоративна својства (слика 9). Данашње тржиште органских превлака износи преко 200 000 милијарди долара годишње. У заштити метала од корозије органска превлака треба да буде баријера за транспорт јона до површине метала; да блокира јонске путеве између локалних анода и катода дуж

границе фаза метал/полимер као и да буде носилац корозионо активних пигмената и инхибитора који се ослобађају у случају оштећења органске превлаке.



СЛИКА 9. Примери органских превлака

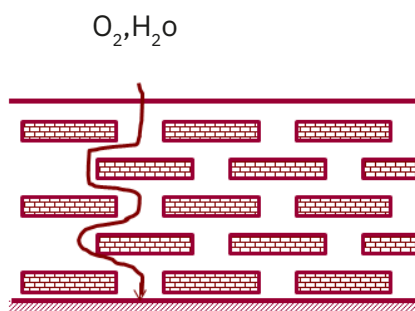
Органске превлаке су веома сложеног састава, чије компоненте могу најшире да се групишу у четири категорије супстанци:

- **Везива** представљају дисперзне системе полимера у растварачима. Они повезују честице пигмента и адитива међусобно и са подлогом и формирају премаз. Најчешће су органског порекла: полиакрилати, полиуретани, епоксиди, алкиди, шелак, битумен, и др.
- **Растварачи** су испарљиве супстанце, које снижавају вискозност премаза и прилагођени су везиву које чини премаз, мада они сами не учествују у стварању премаза. Као растварачи могу да се користе вода, алкохоли, естри, мада се најчешће примењују уљани и нитро или смеше органских растварача.
- **Пигменти** су нерастворне прашкасте супстанце, величине честица од неколико нанометара до неколико стотина микрометара, дисперговане у везиву. То су обично оксиди (ZnO , $ZnCrO_4$, Al_2O_3 , Pb_3O_4) или хидроксиди метала, прах метала (цинк), соли ($Zn_3(PO_4)_2 \times 4H_2O$) или поједина органска једињења. Они премазима обезбеђују обојеност, покривну моћ, корозиону отпорност, чврстоћу и др.
- **Додаци (адитиви)** се додају премазима у малим количинама да би се побољшало неко својство превлаке. Могу да буду инхибитори, катализатори у реакцији полимеризације, стабилизатори, да модификују течљивост премаза, повећавају квашљивост, да буду промотери адхезије, биоциди, омекшивачи, pH регулатори и др.

Број комбинација различитих компонената је практично неограничен и зависи од намене превлака. У заштити од корозије пресудан значај имају везиво и пигмент.

Боља заштита органским превлакама, као и лепши изглед, често се постижу наношењем вишеслојних превлака. Основни слој обично садржи инхибитор који пружа заштиту од корозије, и на њега се даље наносе један или више слојева друге врсте премаза ради добијања, на пример, жељене боје. Ако је потребно обезбедити побољшану заштиту наноси се више слојева различитих превлака, као нпр. у аутомобилској индустрији када се на челик таложи прво превлака цинка или легура цинка, потом фосфатна превлака ради боље адхезије, затим основни премаз који пружа механичку отпорност и корозиону стабилност и на крају покривна органска превлака којом се постижу жељена боја и сјај.

Основни механизми којим organska превлака штити метал од корозије су: анодна инхибиција, при чему се анодна реакција успорава додатком пигмента; катодна инхибиција, када се organska превлака понаша као баријера, спречавајући транспорт кисеоника, воде и јона електролита до металног супстрата (слика 10); омски, при коме велика омска отпорност organske превлаке успорава проток струје између металног супстрата и спољне средине и галвански ефекат, који се базира на примени велике концентрације пигмената у премазу који су електронегативнији од металног супстрата тако да се они преференцијално растварају чиме штите супстрат од корозије (нпр. превлаке са великим садржајем праха цинка у заштити челика или оне са великим садржајем магнезијума у заштити алуминијума).



СЛИКА 10.

Схема баријерог пигмента у органиској превлаци

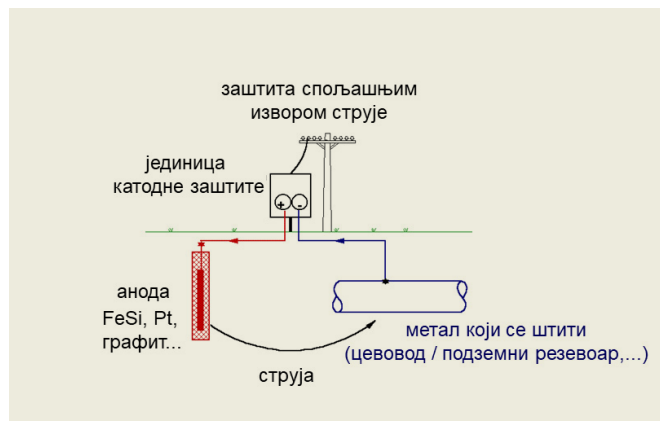
Најлакши вид заштите је наношење заштитних превлака. Али, чак и када се површина заштити превлакама увек се појављују оштећења на њој. У одређеним ситуацијама, када је тешко прићи конструкцији ради репарације превлаке, оптималнија заштита се постиже применом негативног наелектрисања на метал, чиме се успорава реакција растварања метала.

Наиме, ако се на метал примени довољно негативан потенцијал брзина корозије постаје занемарљиво мала. Ово је основни принцип примене катодне заштите, широко примењене методе заштите великих челичних конструкција, бродова, цевовода, бушотина и мостова. Разликују се два поступка катодне заштите, применом протектора или спољњег извора струје. Пошто се у оба случаја површини конструкције намеће катодни карактер метода се назива катодна заштита.

Приликом примене спољашњег извора струје (слика 11) струја се кроз проводну средину, нпр. земљиште, преноси са нерастворне аноде на конструкцију коју треба заштитити, и даље до аноде кроз спољашње коло. Ефикасна заштита се постиже одговарајућим дизајном заштитног система, којим се обезбеђује довољна поларизација конструкције и равномерана расподела струје.

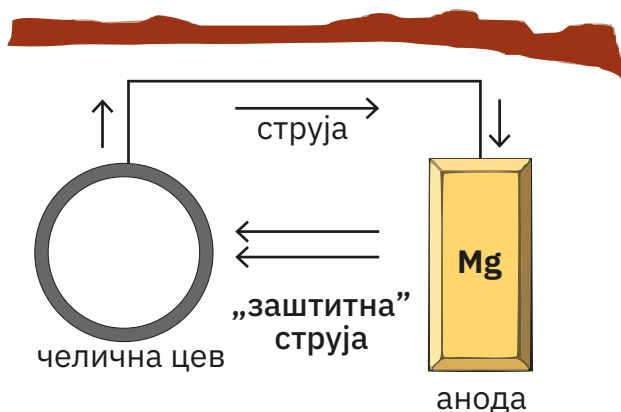
Други вид катодне заштите је применом протектора, односно жртвујућих анода, које штите металну конструкцију формирањем галванског спрега у коме се конструкција која се штити понаша као катода. Аноде су метали који имају нижи потенцијал од метала који штите. Тако се за структуре од челика користе аноде од магнезијума, цинка, алуминијума и њихових легура. Као што је споменуто код галванске корозије, ови метали се могу користити за протекторску заштиту челичних конструкција, јер се при њиховом контакту са челиком успоставља галвански спрег у ком они играју улогу аноде, док је челик, као катода, заштићен од корозије. При избору материјала жртвујуће аноде треба имати у виду електрохемијски низ метала у одређеној корозионој средини – електронегативнији метали су способни да штите електропозитивније метале, јер они први подлежу корозији. Метал који представља жртвујућу аноду подлеже анодном растварању према реакцији

(1). Електрони који настају у овој реакцији, преносе се кроз метални проводник до катодних места на којима се одиграва реакција редукције, тј. метал бива катодно заштићен.

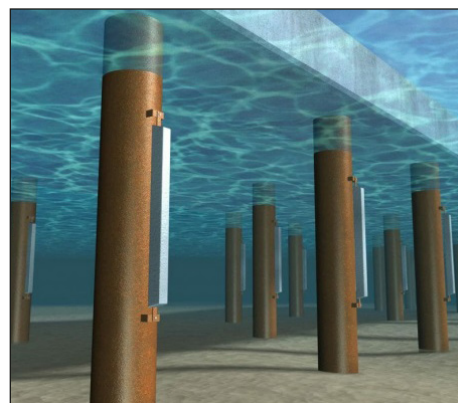


СЛИКА 11.
Схема катодне заштите применом спољашњег извора струје

Имајући у виду велику разлику потенцијала између челика и магнезијума, он се најчешће користи у заштити челичних конструкција у земљишту. У морској води, која је електролит велике проводљивости, разлика потенцијала није пресудна па се за заштиту бродова и бушотина обично користе аноде од алуминијума или цинка. Користе се жртвујуће аноде у облику шипки, блокова или прстенова, које се закопавају у земљу и проводном жицом повезују са предметом који се штити (слика 12а) или се аноде директно каче на њега (слика 12б). Пошто се заштита постиже растварањем материјала аноде оне се зову жртвујуће.



а)



б)

СЛИКА 12. Схема заштите жртвујућим анодама:

а) цеви испод земље и б) стубова мостова или бушотина у морској води

Анодна заштита се постиже анодном поларизацијом метала у област потенцијала која одговара пасивној области метала који се штити, у којој нису остварени услови за његово растварање. За анодну поларизацију се користи уређај потенциостат.

У оквиру Београдске школе електрохемије многе групе на Технолошко-металуршком факултету и Центру за електрохемију ИХТМ-а, су се бавиле испитивањем механизма реакције корозије разних метала гвожђа, нерђајућих челика, алуминијума, бакра. Истраживања из области заштите од корозије су обухватала инхибиторе корозије, катодну заштиту, заштиту металним, конверзионим, органским превлакама и електропроводним полимерима. Знање и искуство из ових истраживања су допринели решавању проблема корозије и смањењу последица корозије у више привредних субјеката у земљи.

Проф. др Јелена Бајат

Технолошко-металуршки факултет
Универзитета у Београду

Литература

1. S. Mladenović, *Korozija Materijala*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1990.
2. B.N. Grgur, *Korozija i zaštita*, TMF, Beograd, 2020.
3. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, NEW YORK.
4. R.W. Revie, H.H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, 4th Ed. Wiley, 2008.
5. D. Landolt, *Corrosion and Surface Chemistry of Metal*, EPFL Press, 2007.
6. Z. Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, Butterworth-Heinemann, 2006.

Corrosion and corrosion protection

SUMMARY

Corrosion is a naturally occurring phenomenon of material deterioration in the reaction with the environment. All materials corrode with time, but at different rates. It is commonly related to metals and their conversion into chemically more stable forms like oxides, hydroxides, sulphides, carbonates, etc, followed by the loss of some of their functions.

Corrosion has long been an issue of importance in everyday life and in many industries: civil structures (buildings, railroads, bridges collaps), pipes, reservoirs, aircrafts, automobiles, household appliances, medical implants, monuments corrode. The worldwide annual direct cost of corrosion today is over €1.4 trillion and it is considered as one of the most damaging and expensive natural occurring events today.

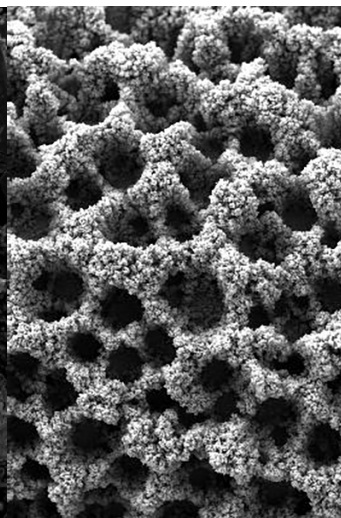
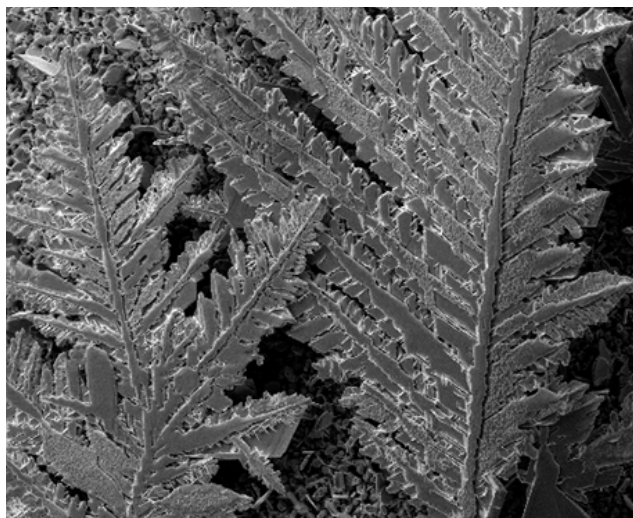
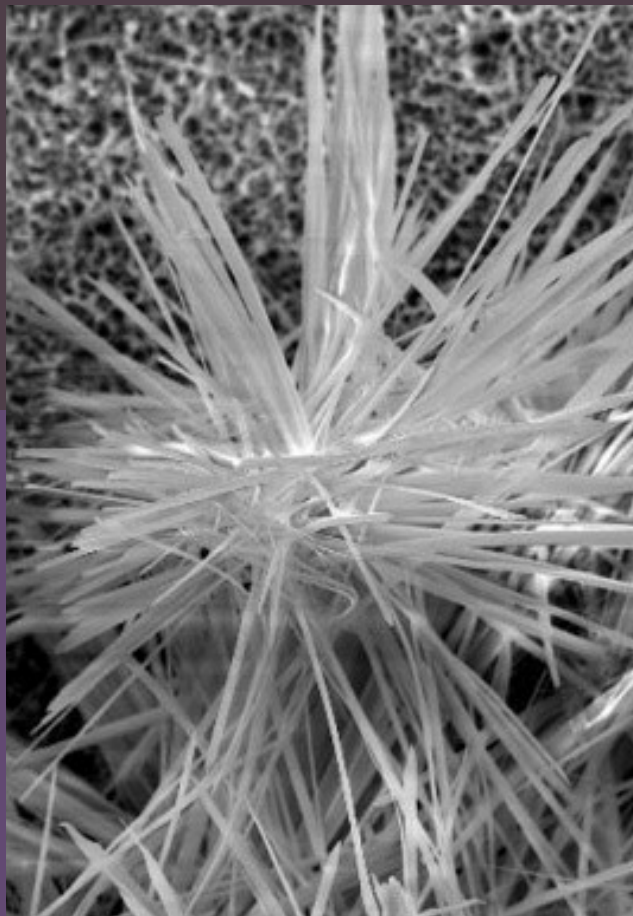
Corrosion processes could be classified as Chemical and Electrochemical. Chemical corrosion is caused by the reaction of metal with gases and vapours (O_2 , halogens, SO_2 , H_2S ,...) at high temperatures or at room temperatures in dry conditions. It often occurs in industrial plants that operate at high temperatures and in oil pipelines. Electrochemical corrosion takes place on metal surface in electrolyte solution and obeys electrochemical laws. The parts of non-homogeneous metal surface more susceptible to dissolution act as anode and are oxidation sites, while more noble ones are cathodic areas, where reduction processes take place. The existence of these corrosion cells is fundamental in all mechanisms of electrochemical corrosion. Depending on specific arrangement of anodic and cathodic areas and their location there are different types of corrosion: uniform corrosion, where whole surface dissolves at the same rate, and localized corrosion, characterized by selective metal dissolution at small area or surface zones. Even a small amount of dissolved metal in non-uniform, localized corrosion could result in severe damages. Few examples of localized corrosion are: pitting, galvanic, crevice, intergranular, stress corrosion cracking, hydrogen embrittlement.

It is estimated that 25 - 30 % of the annual cost of corrosion can be avoided by using optimum corrosion management and protection practices. These steps include elimination of the anodic or cathodic reaction, electronic or ionic path and could be based on the action of the metal, action on the environment or inducing a barrier between metal and environment. Depending on the strategy, prevention can be accomplished already in the step of planning and projecting structures, including appropriate selection of materials and structure design and their location. If preventive and control measures are utilized in service they include environment modification (removal of aggressive species, utilizing inhibitors), electrochemical protection (cathodic and anodic) and coatings (organic, metallic and conversion coatings).

Within the Faculty of Technology and Metallurgy and IHTM members of the Belgrade School of Electrochemistry were active in studying corrosion mechanisms for different metals (iron, steel, aluminium, copper) as well as corrosion protection by inhibitors, cathodic protection, coatings (metallic, organic, electroactive), contributing to control and maintenance in various industrial and civil objects.

Prof. Jelena Bajat, PhD

Faculty of Technology and Metallurgy,
University of Belgrade



Електрохемијско таложење и растварање метала

Електрохемијско таложење метала

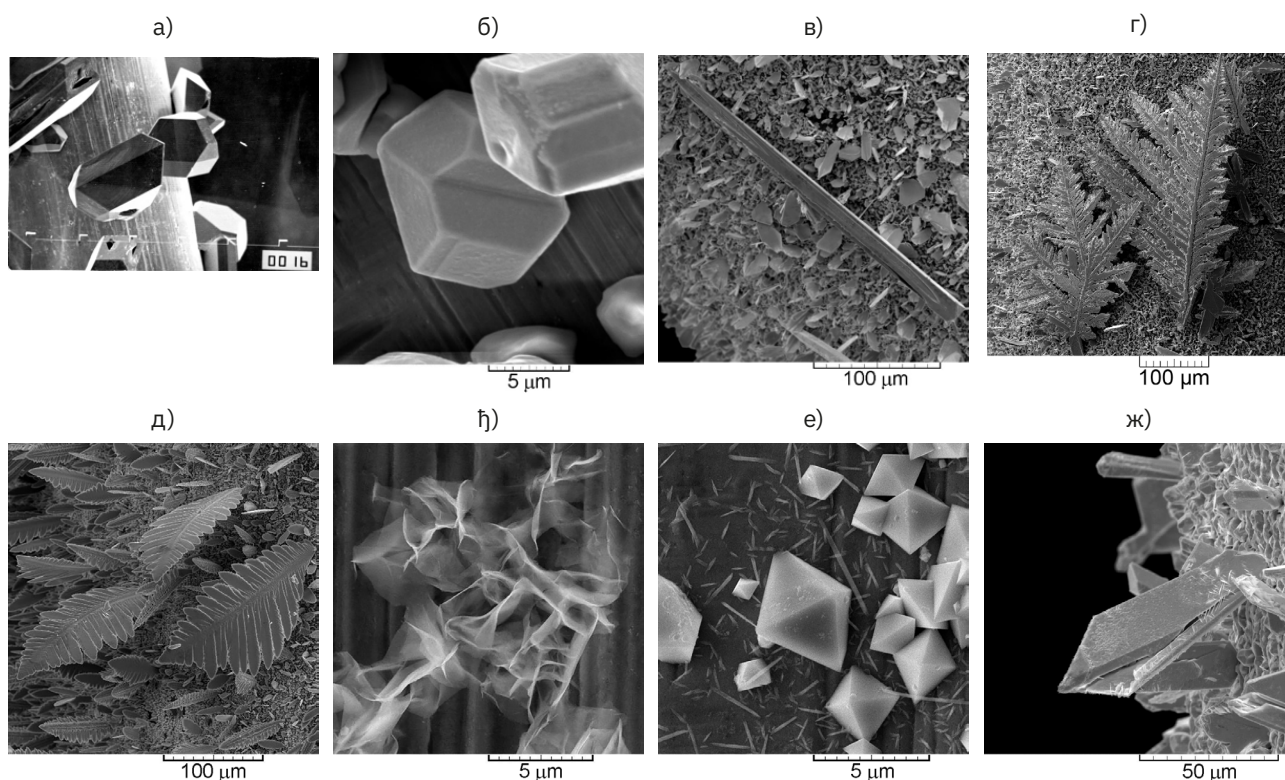
Процесима електрохемијског таложења метали се добијају у компактној или у некој од дисперзних форми. Синоними за дисперзне талогe су прашкасти или неправилни талози. Добијају се или електролизом из водених електролита или из растопа, најчешће применом константних (потенциостатски или галваностатски), или неким од периодично променљивих режима електролизе (пулсирајућа пренапетост, пулсирајућа струја и реверсна струја) [1]. Око 60 метала се може добити електролизом у дисперзној или прашкастој форми. Премда се већина добија електролизом из растопа, технолошки најважнији метали као што су бакар, никл, гвожђе се најчешће добијају електролизом из водених електролита.

Морфологија је најзначајнија карактеристика електрохемијски исталожених метала. Најзначајнији параметри електролизе од којих зависи морфологија исталоженог метала су: врста и састав електролита, присуство специфичних супстанци у електролитима познатих као адитиви, температура и време електролизе, врста коришћеног катодног материјала, мешање електролита, итд [1].

Дисперзне (прашкасте, неправилне) металне форме које се добијају процесима електрохемијског таложења су: дендрити, игле, грануле, неправилне и правилне кристалне форме, сунђери, честице налик паучини, итд. [1]. Многе од њих су веома сличне формама које се могу наћи у природи. Не могу се добити сви метали у горе поменутих формама. Штавише, облик дендрита као најчешћи и најзначајнији облик дисперзних форми, зависи од врсте метала. Тако, неки од дендрита су налик папрати, док други дендрити су слични стаблу бора или јелке. Заједничка карактеристика формирања већине дисперзних форми је да се они добијају током дифузионо контролисаног процеса електрохемијског таложења.

У ком облику се метал може добити електрохемијским путем зависи од његових карактеристика, као што су тачка топљења, брзина електрохемијског процеса која се означава густином струје измене, и параметра који је познат као пренапетост за реакцију издвајања водоника [2]. Наиме, врло често се дешава да током електрохемијског таложења метала у области формирања дисперзних талогa долази до издвајања водоника као паралелне реакције, и која може да оствари значајан утицај на морфологију електролитички исталожених метала. У зависности од горе поменутих параметара, метали се сврстају у једну од три групе:

I. Нормални метали - типични метали који припадају овој групи су: олово, калај, сребро, цинк и кадмијум. Процеси електрохемијског таложења ових метала припадају брзим електрохемијским процесима што значи да су окарактерисани високим вредностима густине струје измене. Такође, они су окарактерисани ниским тачкама топљења, и високим пренапетостима за реакцију издвајања водоника. Већина горе побројаних дисперзних или неправилних форми се добија таложењем метала који припадају овој групи, што се јасно може видети са слике 1.² Грануле сребра и олова са добро дефинисаним кристалним равнима (слике 1а и б), веома дуге игле олова (слика 1в), дводимензионални дендрити олова и цинка који веома наликују папрати (слике 1г и д), честице олова које наликују паучини (слика 1ђ), те разноврсне правилне и неправилне кристалне форме (слике 1е и ж) су неке од типичних форми које карактеришу групу нормалних метала [3,4].



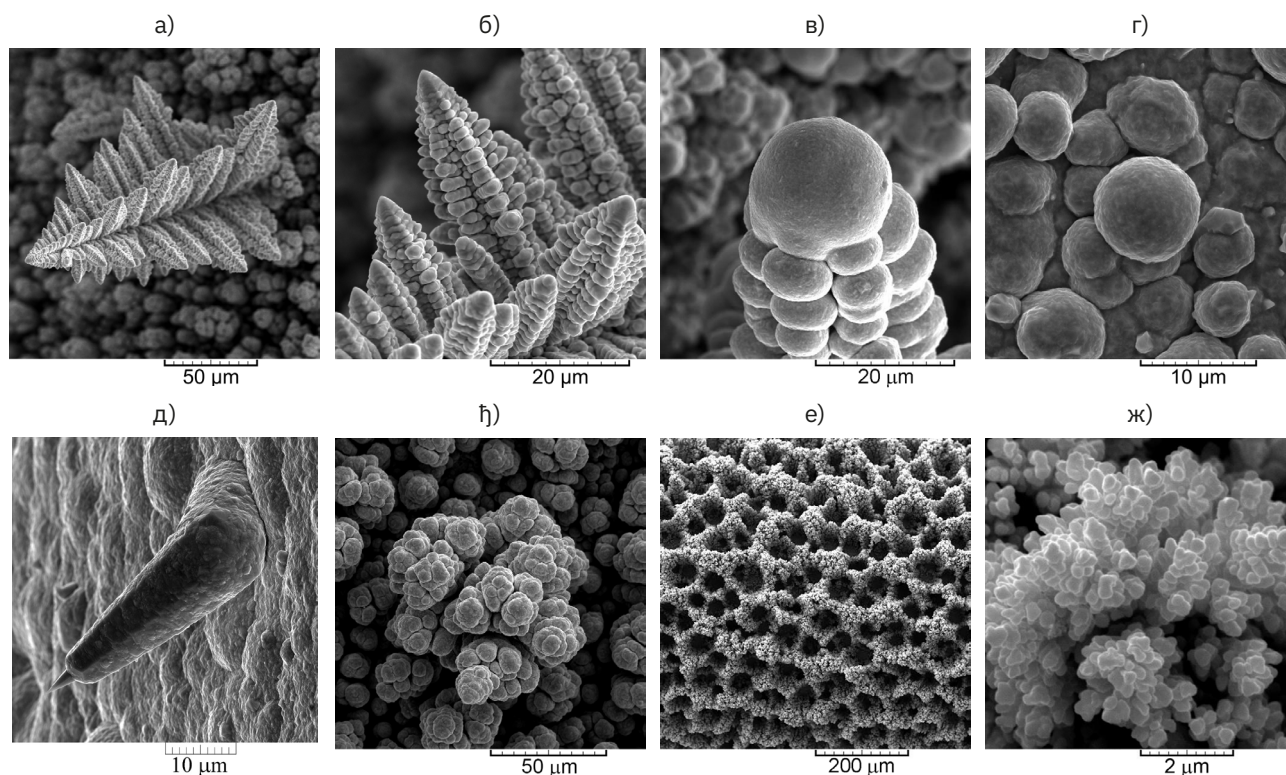
СЛИКА 1. Типичне дисперзне (прашкасте) форме које се добијају електрохемијским таложењем тзв. нормалних метала: а) грануле сребра, б) грануле олова, в) игла олова, г) дендрит олова налик папрати, д) дендрит цинка налик папрати, ђ) честица олова налик паучини, е) правилне и ж) неправилне форме олова [3, 4]

II. Интермедијарни метали – метали који чине ову групу су злато, бакар и сребро (ако се користе комплексни уместо основних електролита). Процеси електрохемијског таложења ових метала су спорији од оних из групе нормалних метала, што значи да су њихове вредности густине струје измене ниже од оних за нормалне метале. Уместо дводимензионалних дендрита налик папрати, ову групу метала карактеришу веома разгранати тродимензионални дендрити налик стаблу бора (слика 2а). Интересантно је приметити да ове дендрите изграђује елемент који се такође често среће у природи, а то је форма која јако наликује кукурузном клипу (слика 2б) [5]. Код бакра, који је типичан представник ове групе метала, под одређеним условима електролизе формирају се и правилне глобуле које могу бити и саставни део дендрита (слика 2в и г). Друге неправилне форме које карактери-

² Услови под којима су добијене морфологије дисперзних или прашкастих форми показаних на сликама 1, 3 и 4 се могу наћи у референцама [1, 3–5].

шу процесе електрохемијског таложења бакра наликују шаргарепи (слика 2д) или карфиолу (слика 2ђ).

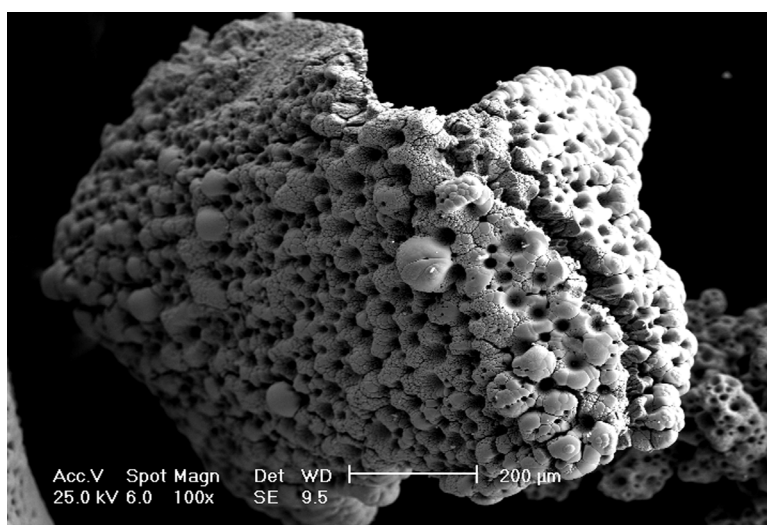
На веома високим пренапетостима, или густинама струје које су вишеструко веће од граничне дифузионе густине струје, утицај водоника као паралелне реакције током таложења бакра постаје значајан, што се манифестује појавом рупа од одвојених мехурова водоника у морфологији тако добијених талогоа. Типична структура која се формира у условима интензивног издвајања водоника наликује структури пчелињег саћа (слика 2е). Формирани мехурови водоника представљају шаблон око којих се таложење бакра одвија најчешће у облику карфиоластих честица (слика 2ж).



СЛИКА 2. Типичне дисперзне форме које се добијају електрохемијским таложењем бакра: а) дендрит, б) конструктивни елемент дендрита налик кукурузном клипу, в) глобуле као део дендрита, г) глобуле, д) облик који наликује шаргарепи, ђ) карфиоласта структура, е) структура налик пчелињем саћу, и ж) карфиоласте честице формиране око растућих водоничних мехурова [3-5]

III. Инертни метали – у ову групу метала се убрајају гвожђе, кобалт, никл, манган, хром и платина. Карактерише их висока тачка топљења, мале брзине процеса електрохемијског таложења (тј. мале вредности густине струје измене) и ниске пренапетости за реакцију издвајања водоника. Услед ниске пренапетости за реакцију издвајања водоника, таложење ових метала се одвија паралелно са реакцијом издвајања водоника на свим густинама струје и потенцијалима. Сунђерасте форме са структуром која наликује пчелињем саћу (слика 3) се добијају електрохемијским таложењем ове групе метала. Пошто се сунђерасте честице формирају у условима интензивног издвајања водоника, не постоји разлика у морфолошким карактеристикама међу честицама метала из ове групе.

Осим електролизом из водених електролита, дисперзне форме се добијају и електролизом из растопа (слика 4) [3,4]. На пример, веома дуге игличасте форме $MgO/Mg(OH)_2$ које су често груписане у агрегате налик цветовима се могу добити електролизом растопљеног магнезијум нитрат хексахидрата.



СЛИКА 3. Сунђераста честица кобалта [4]



СЛИКА 4. Веома fine игле $MgO/Mg(OH)_2$ груписане у агрегате налик цветовима добијене електролизом из растопа [3]

Истраживање морфологије електрохемијски исталожених метала је један од најаутентичнијих доприноса Београдске електрохемијске школе у свету. Најзаслуженији за то је, заједно са својим многобројним сарадницима, проф. др Константин И. Попов (1941-2019), редовни професор Технолошко-металуршког факултета и дугогодишњи сарадник Института за хемију, технологију и металургију.

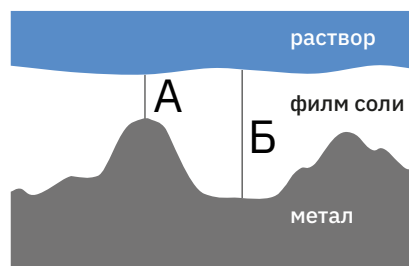
Електрохемијско растварање метала

Три најважније технике код којих се примењује електрохемијско растварање метала и легура су [6]:

1. Електрополирање,
2. Електрохемијска машинска обрада (ЕМО), и
3. Карактеризација електрохемијски исталожених легура.

Електрополирање

Код метала чије растварање у одређеном електролиту изазива појаву нерастворних продуката растварања (нерастворних соли) на површини метала, могуће је извршити микроскопско изравнавање металних површина, тзв. електрополирање. Попречни пресек површине метала која је подвргнута електрополирању може се схематски представити на слици 5. Постоји више разлога због којих долази до појаве изравнавања – полирања површине метала, а један од главних је чињеница да је дифузиони флуks продуката растварања већи на избочинама (растојање А) због мање дебљине дифузионог слоја на врховима него на удубљењима (растојање Б).



СЛИКА 5.
Схематски приказ попречног пресека површине метала при електрополирању

Део метала који се полира представља аноду, док је материјал катоде обично ниско угљенични челик, графит, олово или платина, при чему је површина катоде 100 – 1000 пута већа од површине аноде.

Машинска обрада метала електрохемијским поступком (ЕМО)

Основни принцип поступка ЕМО базира се на чињеници да се пропуштањем довољно велике густине струје између аноде и катоде (око 160 A cm^{-2}) у танком слоју (0,005 – 0,13 cm, које се одржава померањем катоде) проточног електролита (5–25 % NaCl, KCl, CaCl₂ и NaNO₃) остварују услови при којима се анода тако раствара да до одређених димензија прати облик катоде.

Карактеризација електрохемијски исталожених легура применом методе анодне линеарне волтаметрије (АЛВ)

Најчешће коришћена техника за карактеризацију легура је рендгенска анализа, којом се могу одредити међуфазе и/или интерметална једињења у легури. Нажалост, врло често је примена ове технике за карактеризацију електрохемијски исталожених легура ограничена величином кристалита (до неколико десетина нанометара), што је испод границе детекције рендгена, па се као резултат добијају рендгенограми који указују на аморфну структуру талога. У новије време користи се трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ), веома скупа техника, са којом се могу одређивати међуфазе и у случајевима нанометарских кристалита.

Почетком деведесетих, три лабораторије у свету (међу којима је била и лабораторија за електрохемију Универзитета у Београду) су скоро истовремено саопштиле резултате покушаја да се фазни састав електрохемијски исталоженог танког слоја легура (до 10 μm) окарактерише применом АЛВ методе [7–9].

АЛВ метода заснива се на примени технике линеарне промене потенцијала при малој брзини промене потенцијала од 1 mV s^{-1} . Након таложења танког слоја (до 10 μm) легуре из раствора одговарајућих јона метала који је сачињавају, на подлози од стакластог угљеника, злата или платине, у једној ћелији, електрода се пребацује у другу ћелију са раствором који садржи само неутралан електролит у коме се компоненте легуре могу квантитативно растворити. Растварање се одвија све док се не раствори комплетна количина легуре.

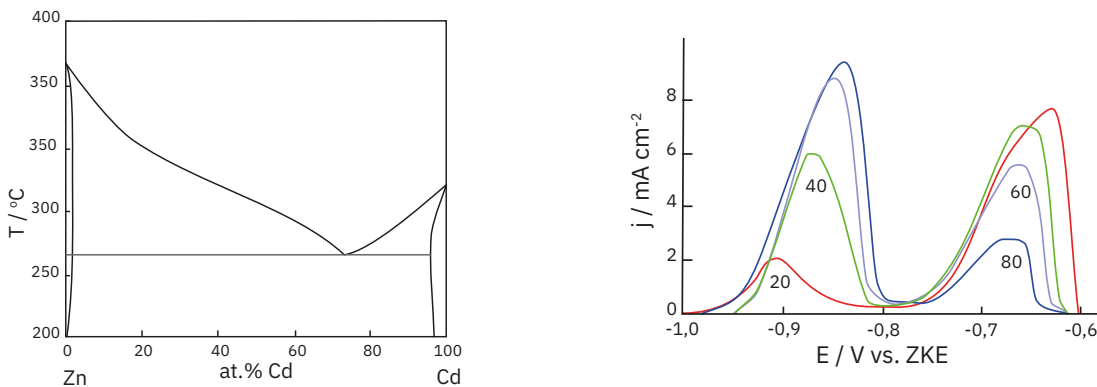
Да би се успешно применила АЛВ метода за карактеризацију фазног састава електрохемијски исталожених легура морају бити испуњени следећи услови: целокупна количина легуре се мора квантитативно растворити; процеси пасивације или цементације морају бити онемогућени при растварању легуре, што се постиже правилним избором електролита за растварање легуре.

Карактеристике АЛВ одговора растварања различитих типова легура

Облик АЛВ одговора при растварању легура могуће је предвидети на основу фазног дијаграма и Гибсових енергија фаза које се јављају на фазном дијаграму. Различити типови легура (еутектичке, чврсти раствори, легуре са међуфазама и/или интерметалним једињењима) поседоваће различите АЛВ одговоре.

У случају еутектичког типа легура, где се компоненте не мешају у чврстом стању, Гибсова енергија сваке компоненте треба да остане иста као и код чистих компоненти. Сходно томе, АЛВ треба да буде окарактерисан са два струјна врха растварања при чему сваки струјни врх одговара растварању чисте компоненте.

Фазни дијаграм система Zn-Cd и одговарајући АЛВ резултати за легуре различитих састава приказани су на слици 6. Струјни врхови растварања Zn и Cd из легуре су јасно одвојени.

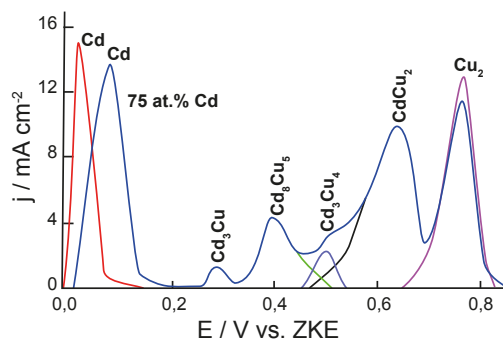
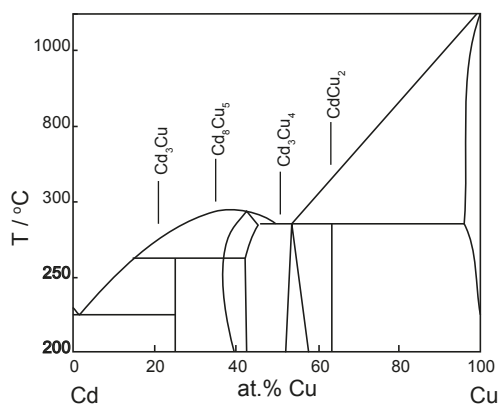


СЛИКА 6. Фазни дијаграм система Zn-Cd (лево) и АЛВ растварања легура (десно) које садрже 20, 40, 60 и 80 at.% Zn (at.% Zn назначени на слици). Електролит за растварање: 0,2M Na₂SO₄ (pH 4); $n = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Слични АЛВ одговори се добијају и код легура типа чврстих раствора, мада је у неким случајевима (Ni-Co) АЛВ одговор окарактерисан једним струјним врхом чији се потенцијал мења са саставом легуре.

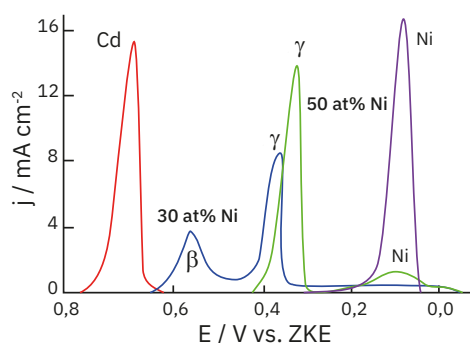
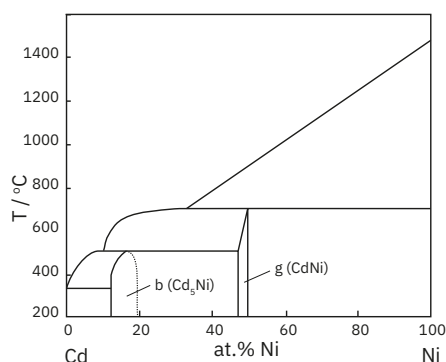
Познато је да често при мешању метала у чврстом стању распоред атома новонастале фазе, која поседује минималну Гибсову енергију, није исти као распоред атома (кристална структура) код чистих метала. Оваква нова структура може бити или међуфаза или интерметално једињење. Погодност примене методе АЛВ за карактеризацију фазног састава легура најбоље се може видети код легура које садрже интерметална једињења, јер свако интерметално једињење поседује посебан струјни врх растварања.

Фазни дијаграм система Cd-Cu је окарактерисан присуством 4 интерметална једињења (слика 7), Cd₃Cu, Cd₈Cu₅, Cd₃Cu₄ и CdCu₂. На АЛВ растварања легуре (слика 7) назначени су струјни врхови појединих интерметалних једињења. Сва интерметална једињења, осим Cd₃Cu₄ су јасно дефинисана одговарајућим струјним врхом. Деконволуцијом АЛВ на положају струјног врха растварања Cd₃Cu₄ може се добити одговарајући струјни врх. Види се такође да је струјни врх растварања Cd из легуре померен ка позитивнијим потенцијалима у односу на чист Cd, што је последица растварања Cd из масе легуре и вероватно утицај дифузије Cd кроз масу легуре.



СЛИКА 7. Фазни дијаграм система Cd-Cu и АЛВ растварања чистог Cd и чистог Cu и легуре која садржи ~ 75 at.% Cd и 25 at.% Cu. Електролит за растварање: 0,01M CdSO₄ + 0,2M Na₂SO₄ + 0,01M H₂SO₄; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Легуру Zn-Ni карактерише присуство Ni, Cd, и међуфаза β (Cd₅Ni) и γ (CdNi) (слика 8). На истој слици приказани су АЛВ растварања чистих метала и легура два различита састава: 30 at.% Cd – 70 at.% Ni и 50 at.% Cd – 50 at.% Ni. При растварању легура састава 30 at. % Cd – 70 at.% Ni појављују се два струјна врха на АЛВ, при чему струјни врх на негативнијем потенцијалу (око -0.5 V) одговара растварању β међуфазе (Cd₅Ni), док струјни врх на позитивнијем потенцијалу (око -0.38 V) одговара растварању γ међуфазе (CdNi). Растварање легуре састава 50 at.% Cd – 50 at.% Ni окарактерисано је појавом једног оштрог струјног врха на око -0.32 V, који одговара растварању γ међуфазе (CdNi) и слабо израженим струјним врхом који одговара растварању Ni (-0.1 V vs. ZKE).



СЛИКА 8. Фазни дијаграм система Cd-Ni и АЛВ растварања чистог Cd, чистог Ni и легура која садрже 30 at.% Cd и 50 at.% Cd. Електролит за растварање: 1 M NaCl (pH 2); $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Др Небојша Николић, научни саветник

Центар за електрохемију НУ
Институт за хемију, технологију и металургију
Универзитета у Београду

Др Владимир Јовић, научни саветник

Институт за мултидисциплинарна истраживања
Универзитета у Београду

Литература

1. K.I. Popov, S.S. Djokić, N.D. Nikolić, V.D. Jović, *Morphology of Electrochemically and Chemically Deposited Metals*, Springer: New York, USA, 2016, pp. 1–368.
2. R. Winand, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1091.
3. N.D. Nikolić, *J. Electrochem. Sci. Eng.*, 10 (2020) 111.
4. N.D. Nikolić, *J. Serb. Chem. Soc.*, 85 (2020) 347.
5. N.D. Nikolić, P.M. Živković, M.G. Pavlović, Z. Baščarević, *J. Serb. Chem. Soc.* 84 (2019) 1209.
6. Владимир Јовић, *Електрохемијско таложење и растварање металних материјала (теоријски основи)*, Центар за мултисициплинарне студије Универзитета у Београду, Београд, 1992.
7. A.R. Despić, V.D. Jović, *Electrochemical Deposition of Alloys and Metal Composites – Fundamental Aspects*, in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, R.E. White et al. (Eds.), Vol. 27, Plenum Press, New York, 1995.
8. В. Јовић, Н. Елезовић, *Електрохемијско таложење и карактеризација легура*, Центар за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду, Београд, 2009.
9. V.D. Jović, U.Č. Lačnjevac and B.M. Jović, *Electrodeposition and Characterization of Alloys and Composite Materials*, in: *Electrodeposition and Surface Finishing*, S. Djokić (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 57, Springer Science + Business Media, New York, 2014.

Electrochemical deposition and dissolution of metals and alloys

SUMMARY

In their powder form, metals can be obtained by both, electrolysis from aqueous electrolytes and molten salt electrolysis by application of constant (potentiostatic and galvanostatic) or periodically changing (pulsating overpotential, pulsating current and reversing current) regimes of electrolysis. The typical powder (disperse or irregular) forms, which can be obtained by electrolysis processes are: needles, filaments, dendrites of various shapes (2D fern-like or 3D pine-like), crystals of regular and irregular shapes, granules, cobweb, cauliflower, carrot, corncob, globules, honeycomb, spongy, etc. Some of these are very similar to those found in nature. The shape of electrolytically formed powder forms is primarily determined by the nature of metals, i.e. by the following metal properties: exchange current density (or rate of electrochemical process), melting point and overpotential for hydrogen discharge. Depending on these, metals are classified into three groups: (a) normal metals characterized by high exchange current density and overpotentials for hydrogen discharge values and low melting points, like Pb, Sn, Ag, Zn and Cd; needles (Pb and Ag), filaments (Zn), 2D fern-like dendrites (Pb, Ag and Zn), crystals of regular and irregular shapes (Pb), granules (Pb and Ag), cobweb (Pb) are usually formed by electrodeposition of metals from this group, (b) intermediate metals characterized by medium exchange current densities and lower overpotentials for hydrogen discharge, like Cu, Au, Ag (complex electrolytes); cauliflower, carrot, corncob, globules, and honeycomb-like structures formed in conditions of vigorous hydrogen evolution are characteristic for this group of metals, and (c) inert metals characterized by low values of both, the exchange current density and overpotential for hydrogen discharge and high melting points, like Ni, Fe, Co, Mn, Cr and Pt; the spongy-like form with the honeycomb-like structure is the main powder form characterizing this group of metals.

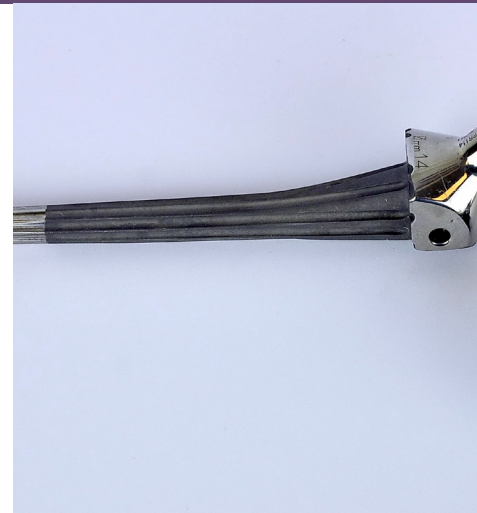
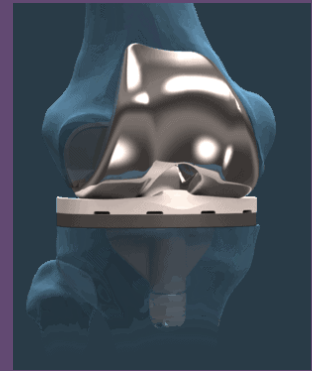
All techniques, considering the processes of electrochemical dissolution of metals, can be classified into three groups: electroplishing, electrochemical machining and characterization of electrochemically deposited alloys. The polishing process can be attributed to the fact that diffusion flux of products of dissolution is larger at protrusions, due to smaller diffusion layer thickness, than in metal recesses. Anodic linear sweep voltammetry (ALS) technique is also successfully used for identification of phases in electrodeposited alloys.

Full Research Prof. Nebojša Nikolić, PhD

Department of Electrochemistry
Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy,
University of Belgrade

Full Research Prof. Vladimir Jović, PhD

Institute of Multidisciplinary Research,
University of Belgrade



Примена електрохемије у синтези биоматеријала за примене у медицини



Електрохемијске методе се могу користити за синтезу различитих композитних материјала намењених за примену у медицини попут антибактеријских превлака на коштаним титанским имплантатима или високо ефикасних антимикробних хидрогелова за убрзано зарастање рана.

Применом ових метода је могуће синтетисати композитне биоматеријале који у себи садрже неки антибактеријски агенс, односно активну компоненту попут сребра или антибиотика.

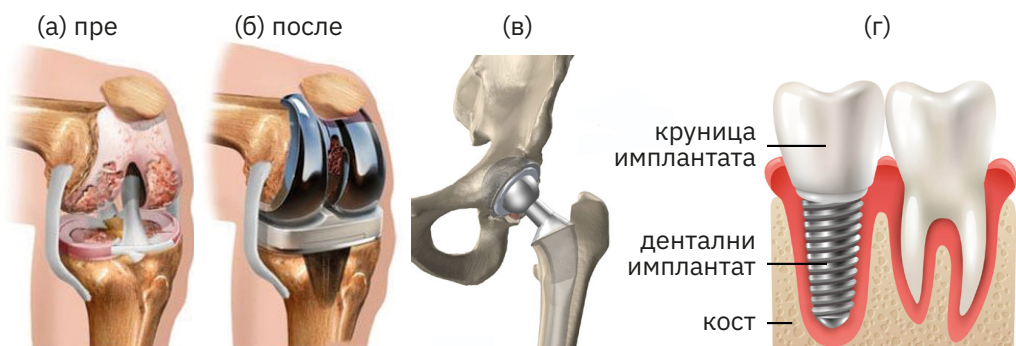
Титански коштани имплантати са електрофоретским биоактивним превлакама

Старење популације на глобалном нивоу је довело и до повећаног броја ортопедских интервенција, па самим тим расте и потреба за изналажењем нових медицинских средстава, укључујући и материјале нове генерације, побољшаних својстава у односу на стандардну праксу. Пратећи овај тренд, област биоматеријала се интензивно развија услед све веће потребе за развојем сигурних, поузданих и ефикасних материјала у биомедицинске сврхе. Тренутно велики проблем у свету представља уградња ортопедских имплантата (слика 1), односно протеза зглобова, колена, кука или дугих костију услед болести или повреде, као и денталних имплантата.

Приликом дизајнирања нових биоматеријала, морају бити задовољени одговарајући захтеви, како би својства добијених биоматеријала била слична својствима коштаног ткива. Од кључног је значаја да добијени биоматеријал поседује задовољавајућа механичка својства, да буде биокомпатибилан, биоактиван и отпоран према корозији. Приликом ортопедских интервенција постоји реалан ризик од инфекција на месту имплантације, те је пожељно да биоматеријал садржи и неки антибактеријски агенс, како би се смањила потреба за системском администрацијом антибиотика, услед све чешће појаве антибиотске резистенције.

Титан се у пракси показао као један од најперспективнијих имплантационих материјала, због својих одличних механичких својстава, отпорности на корозију и биокомпатибилности. Међутим, у организму, имплантат има улогу да оствари везу са околним коштаним ткивом, па његова површина постаје место хемијске интеракције са околним ткивима. Из ових разлога се често површина титана модификује nanoшењем различитих биоматеријала, како би се на тај начин побољшала интеграција имплантата са околним ткивом. У ове сврхе се примењују природни или

композитни материјали, најчешће керамика, полимери или њихова комбинација. Досадашња пракса је показала да је за велики број хируршких интервенција које захтевају реконструкцију коштаног ткива или уградњу протеза, најпогоднија примена керамичких материјала јер су биокомпатибилни и веома добро се интегришу у околно живо ткиво.



СЛИКА 1. (а) Оштећени зглоб колена, (б) протеза колена, (в) протеза кука и (г) дентални имплантат

Биокерамички материјали показују способност биоминерализације – формирања неорганских молекула *in vivo*. У процесу биоминерализације, органски молекули „контролишу” нуклеацију, раст, морфологију и уређеност неорганских кристала. Модификација површине титанских имплантата се због тога често врши превлакама хидроксиапатита (НАР), који је најсличнији саставу природне кости, односно биолошког апатита, те испољава изузетну способност биоминерализације.

Веома ефикасна електрохемијска метода за модификацију површине титана, односно наношење биоактивних превлака је електрофоретско таложење (EPD). Предности ове технике су могућност наношења биокерамичке превлаке на металне површине сложених облика, чак и оних са шупљинама, те чистоћа поступка без коришћења потенцијално токсичних хемикалија, чиме се добијају апсолутно биокомпатибилни материјали, безбедни за медицинску употребу [1]. Осим тога, електрофоретско таложење је могуће изводити на собној температури што је од изузетног значаја при укључивању у састав лекова и различитих биолошки активних молекула.

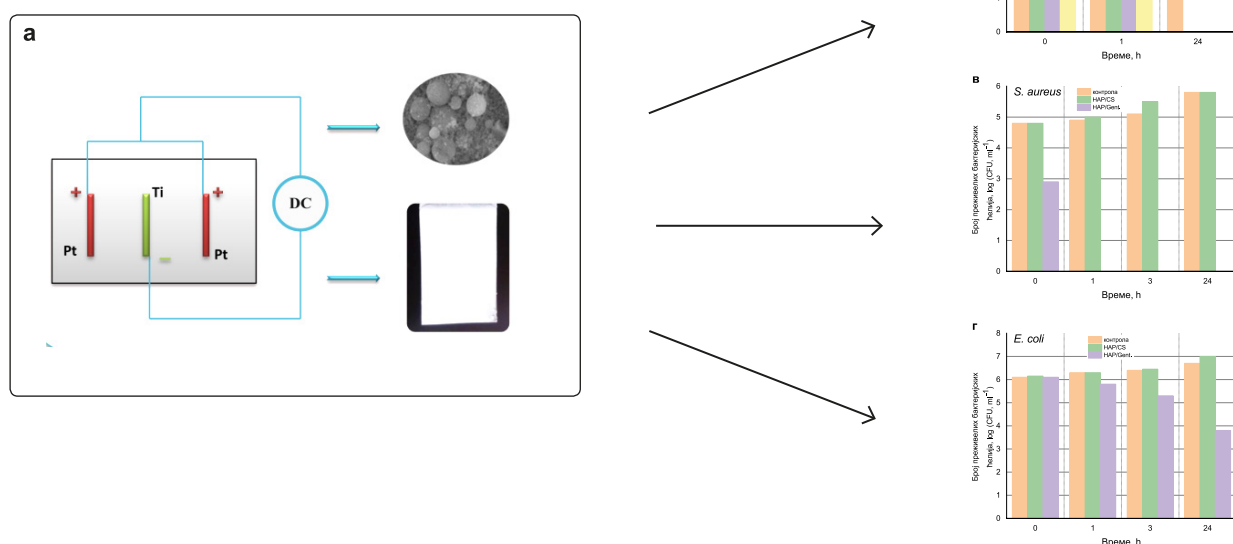
Електрофоретско таложење биокерамичких превлака на металним супстратима

Електрофоретско таложење је електрохемијски поступак који се примењује за добијање превлака на металним супстратима. У примени већ неколико деценија, ова техника омогућава веома успешно добијање танких филмова, композитних превлака и полимер-керамичких нанокомпозита на металним супстратима. Изузетна предност ове методе представља могућност прецизне контроле дебљине и морфологије превлаке контролисањем параметара таложења (напона, времена таложења, температуре, концентрације суспензије).

Применом електрофоретског таложења могуће је веома успешно добити превлаке чистог хидроксиапатита као и композитне превлаке хидроксиапатита, које укључују присуство полимера (хитозан (CS) или лигнин (Lig)), као и антибактеријских агенаса (сребро или гентамицин (Gent)). Током EPD процеса, издвојени водоник напушта катоду кроз превлаку, формирајући поре у унутрашњости превлаке, тј. стварајући порозну структуру, што утиче на њихов квалитет и морфологију, те посредно и на биоактивност. Електрофоретско таложење се може одвијати из суспензија на бази етанола, али и из водених суспензија.

Превлаке чистог хидроксиапатита као и композитне превлаке на бази хидроксиапатита са хитозаном и/или графеном (Gr), уз додатак антибактеријских агенаса – сребра или гентамицина, показале су присуство карбонатно супституисаног хидроксиапатита, што је веома повољно јер је коштани апатит у живом организму нестехиометријски супституисани HAP [2]. Додатак графена [3] у композитне превлаке доводи до смањења напрстина у превлаци и ојачава њену структуру.

Поред великог броја захтева који материјали за израду коштаних имплантата треба да испуне, последњих година се велика пажња придаје антибактеријској активности тих материјала. Иако је остварен велики напредак на овом пољу, бактеријске инфекције и даље представљају велики проблем који треба решити. Спречавање бактеријских инфекција и формирања биофилма се може постићи додатком различитих антибактеријских агенаса, који би деловали локално на месту имплантације. EPD техника омогућава и синтезу биоматеријала који показују антибактеријску активност [2,3]. Тако је висок антимикуробни потенцијал сребра допринео је његовој широкој употреби као компоненте различитих медицинских средстава. Поступком електрофоретског таложења су успешно добијене композитне превлаке са сребром Ag/HAP [3] и графеном Ag/HAP/Gr [3], као и композитне превлаке са додатком полимера лигнина Ag/HAP/Lig [3] на титану са циљем повећања биокомпатибилности превлака и формирања композитне матрице која би служила као носач активне компоненте и обезбедила контролисано, постепено отпуштање сребра. Снажан антибактеријски ефекат на овај начин синтетисаних композитних превлака је показан [3] према два најчешћа узрочника коштаних инфекција – Грам-позитивне бактерије, *Staphylococcus aureus* и Грам-негативне бактерије *Escherichia coli* (слика 2).

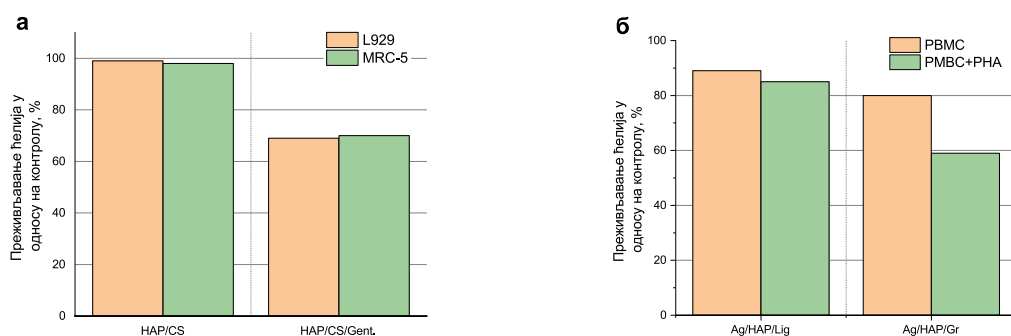


СЛИКА 2. (а) Схематски приказ електрофоретског таложења композитних превлака; (б) антибактеријска својства композитних Ag/HAP [3], Ag/HAP/Lig [3], Ag/HAP/Gr [3] према *S. aureus*, (в) антибактеријска активност HAP/CS и HAP/CS/Gent [2] према бактерији *S. aureus* и (г) антибактеријска активност HAP/CS и HAP/CS/Gent [2] према бактерији *E. coli*

Стандардна процедура након уградње коштаних имплантата код пацијената је системска примена антибиотика гентамицина због његовог широког спектра деловања на већину Грам-позитивних и Грам-негативних бактерија. Међутим,

то често подразумева примену високих концентрација лека, иако се не постиже довољна концентрација лека на жељеном месту, што на крају опет води појави инфекције и одбацивању имплантата. Ефикасан приступ представља локална испорука лекова на жељеном месту, уз постизање високих локалних концентрација без изазивања цитотоксичног ефекта. Такође, на овај начин би било постигнуто дугорочно контролисано присуство антибиотика на жељеном месту. EPD поступком су успешно добијене композитне HAP/CS/Gent превлаке на титану које су показале значајну антибактеријску активност и повољан ефекат нагло отпуштања гентамицина [2] што представља једно од могућих решења против стварања биофилма у иницијалном периоду (слика 2).

Поред одличне антибактеријске активности, нецитотоксичност композитних HAP/CS и HAP/CS/Gent превлака [2] према хуманим (MRC-5) и мишијим фибробластима (L929) (слика 3а), као и композитних Ag/HAP/Lig [3] и Ag/HAP/Gr [3] превлака према мононуклеарним ћелијама периферне крви (PBMC) (слика 3б) је доказана стандардним тестовима, што је од изузетног значаја за будућа медицинска истраживања и евентуалну примену.



СЛИКА 3. Цитотоксичност композитних превлака (а) HAP/CS и HAP/CS/Gent према хуманим (MRC-5) и мишијим (L929) фибробластима [2] и (б) Ag/HAP/Gr [3] и Ag/HAP/Lig [3] превлака према мононуклеарним ћелијама периферне крви (PBMC)

Хидрогелне облоге за ране са електрохемијски синтетисаним наночестицама сребра

Материјали за облоге за ране су у последње време у жижи интересовања истраживача широм света. Традиционални материјали, као што су завоји и газе, представљају само физичку баријеру која штити рану од околине, и као такви су неадекватни за теже облике повреда, а посебно при лечењу хроничних рана. Посебан проблем код традиционалних материјала је подложност бактеријским инфекцијама, које могу направити огроман и озбиљан проблем, понекад чак и са фаталним последицама, а посебно у болничким условима. Још један ризик представља честа замена завоја, јер се они често лепе за рану па при поновном превијању може доћи до озледе новоформираног ткива.

Велики напори у истраживањима се улажу како би се пронашли нови материјали побољшаних својстава, са циљем отклањања и избегавања гореописаних проблема повезаних са облогама за ране за масовну употребу. Хидрогелови – умрежене полимерне матрице са великим садржајем воде и са изузетном способношћу бубрења и апсорпције – су се показали као незаменљиве компоненте облога за ране нове генерације [4]. Неке од предности хидрогелних облога за ране у односу

на традиционалне материјале обухватају [4]:

1. биокомпатибилност и нетоксичност према здравом ткиву,
2. високу моћ апсорпције,
3. високу пропустљивост за гасове (O_2 , CO_2 , водена пара),
4. способност одржавања локалне влажности – спречавање исушивања ране,
5. стерилност, баријерна својства, спречавање продирања микроорганизама до ране,
6. терморегулацију,
7. ниску адхезивност – спречавање лепљења за рану, итд.

Избор полимера од којих се могу направити хидрогелне облоге за ране је заиста веома разноврсан – то могу бити биополимери природног порекла, као што су алгинат, хитин и хитозан, целулоза, скроб, декстран, хијалуронска киселина, али и синтетски биокомпатибилни или биоактивни полимери, нпр. поливинил-алкохол, поливинил-пиролидон, полиетилен-гликол, поликапролактон, полиуретан, полилактид. Могућност комбиновања различитих полимерних компонената и формирање бленди, графт кополимера и интерпенетрирајућих мрежа, још више шири спектар могућности контроле својстава хидрогелних материјала за облоге за ране.

Велики интерес у свету науке постоји у вези са производњом тзв. „активних облога за ране” – хидрогелних материјала који садрже инкорпорисану неку активну компоненту и представљају активну заштиту од бактеријске инфекције, за разлику од традиционалних облога за ране које чине само пасивну, физичку баријеру. Локална примена антибактеријског агенса је увек повољнија од системске, јер се тако постиже брже достављање лека до места (потенцијалне) инфекције и омогућава се примена мањих доза уз постизање јачег ефекта. Хидрогелови су готово идеални носачи за антибактеријске агенсе, јер се њиховом инкорпорацијом унутар полимерне матрице омогућава контролисано отпуштање током дужег временског периода, чиме се продужује дугочекност облоге. Избор антибактеријског агенса је круцијалан за успешно лечење, а глобална тенденција у последње време је да се све више избегава употреба антибиотика због опасности од развијања антибиотске резистенције, што је посебно ризично у случају облога за хроничне ране које би требало да се аплицирају током дугог периода, месецима или чак годинама. Изузетну алтернативу антибиотцима представљају наночестице сребра, које су познате по својој антибактеријској активности широког спектра. Механизам њиховог антибактеријског дејства представља „напад по свим фронтима“, укључујући оштећење мембране бактеријске ћелије, ометање репликације ДНК, настајање слободних радикала и узроковање оксидативног стреса. Због тога је готово немогуће да бактерије развију резистенцију према сребру, за разлику од антибиотика. Сви ови разлози су довели до велике потражње активних облога за ране са антибактеријским сребром. Већина комерцијалних решења се углавном базира на примени јонских облика сребра, међутим, наночестице, због својих малих димензија (до 10 nm) и изузетних физичко-хемијских својстава, представљају још ефикасније антибактеријско средство од јонског сребра. Наночестице сребра се могу синтетисати различитим методама, а неке од најраспрострањенијих су хемијске методе уз помоћ јаког редукционог средства као што је $NaBH_4$. Међутим, озбиљан проблем при коришћењу хемијских редукционих агенаса може бити њихова токсичност, посебно при инкорпорацији наночестица у медицинске биоматеријале, где је упутно избећи било какве хемикалије које могу угрозити здрава ткива и ћелије. Нетоксична – „зелена” – алтернатива хемијским поступцима синтезе наночестица сребра су електрохемијске методе [5], које искључују употребу било каквих хемикалија,

а редукција прекурсора до наночестица сребра се остварује дејством електричне струје и водоника који се издваја на катодаи.

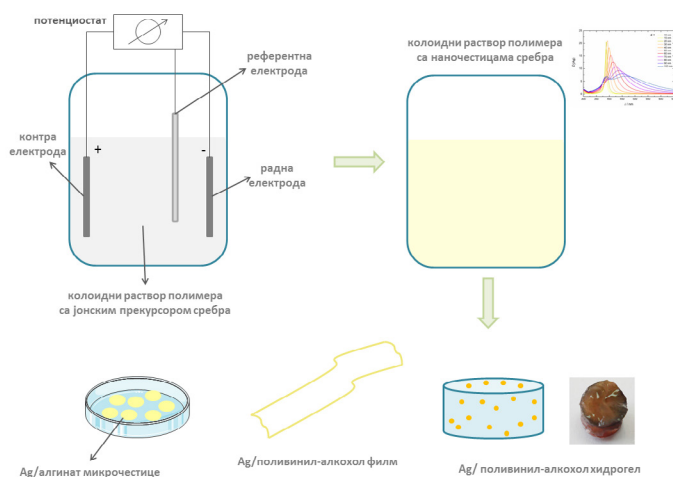
Потенцијал и могућности електрохемијске синтезе наночестица сребра у облогама за ране су веома широки и разноврсни. Ови поступци се могу поделити на две главне врсте – галваностатску синтезу наночестица при константној струји у колоидним растворима полимера, и *in situ* синтезу наночестица у умреженој матрици хидрогела при константном напону.

Галваностатска метода

Синтеза наночестица сребра у колоидним растворима се може остварити електрохемијском редукцијом јона Ag^+ при константној струји. Апаратура за синтезу (слика 4) обухвата потенциостат као извор струје са могућношћу прецизне контроле густине струје, и електрохемијску ћелију са три електроде – радном, контра и референтном електродом. У колоидни раствор полимера (поливинил-алкохол, алгинат) се додаје јонски прекурсор сребра (AgNO_3) одговарајуће концентрације, а затим се јони сребра под дејством електричне струје редукују до наночестица, које су стабилизоване у колоиду путем интеракција са полимерним ланцима. Варирањем и контролом параметара синтезе може се утицати на величину, облик и количину добијених наночестица сребра, што је веома важно јер њихова антибактеријска ефикасност веома зависи од димензија и облика наночестица.

Добијени колоидни раствори су веома стабилни и у њима не долази до агрегације наночестица сребра услед интеракција са полимерним компонентама. Такође, предност ове методе је у томе што се из колоидног раствора могу добити различите форме чврстих материјала за облоге за ране. На пример, електростатичком екструзијом колоидног раствора Ag /алгинат су добијене Ag /алгинат микрочестице, док се изливањем и сушењем раствора Ag /поливинил-алкохол могу добити танки филмови, а њиховим умрежавањем и хидрогелови високог степена бубрења.

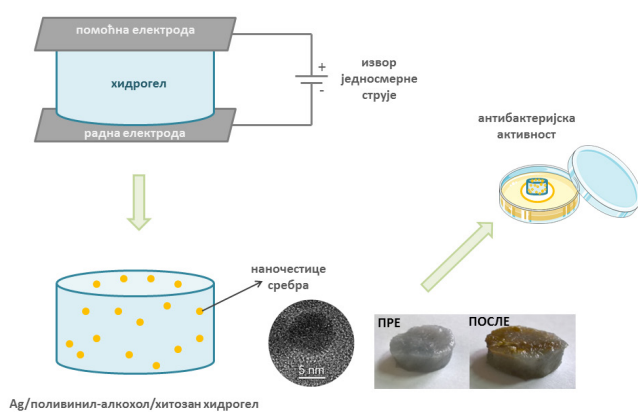
Сви ови материјали су показали изразиту антибактеријску активност према бактеријским сојевима који су најчешћи узрочници кожних инфекција – *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. С друге стране, добијени нанокомпозитни материјали су веома биокомпатибилни и њихова нетоксичност је испитана и доказана помоћу стандардних тестова према различитим ћелијама – телећим хондроцитима, мононуклеарним ћелијама периферне крви, као и према ћелијским линијама хуманих и мишијих фибробласта.



СЛИКА 4.
Електрохемијска синтеза наночестица сребра галваностатском методом и добијање антибактеријских облога за ране у различитим формама (микрокестичице, филмови, хидрогелови)

Метода константног напона

Поред галваностатске, још једна ефикасна метода синтезе антибактеријских наночестица сребра је метода константног напона. Суштинска предност ове методе огледа се у томе што је овим путем могуће извршити *in situ* синтезу наночестица сребра – дакле, директно у умреженој матрици полимерног хидрогела. Трајање синтезе од само 4 минута, након чега се директно добијају нанокомпозитни хидрогелови са инкорпорисаним наночестицама сребра, значајно поједностављује поступак синтезе и указује на то да ова метода има висок потенцијал за евентуалну масовну, комерцијалну производњу. Суштински принцип методе константног напона подразумева бубрење хидрогела у јонском прекурзору сребра (AgNO_3), након чега се хидрогел смешта у електрохемијску ћелију између радне и контра електроде и подвргава константном напону једносмерне струје (слика 5).

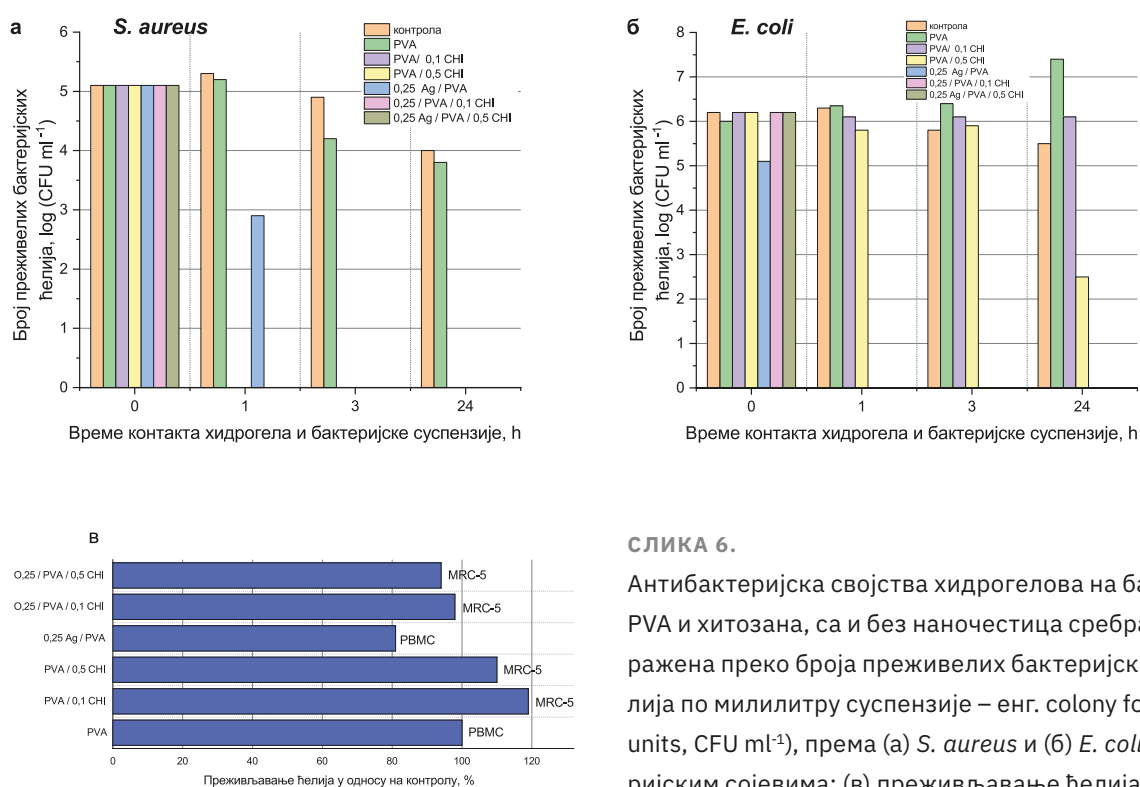


СЛИКА 5.
Електрохемијска *in situ* синтеза наночестица сребра, директно у полимерној матрици умреженог хидрогела, методом константног напона

При високим напонима имплементације долази до интензивног издвајања водоника на катоди, који редукује јоне Ag^+ и доводи до брзог формирања наночестица сребра у унутрашњости хидрогела. Као и код галваностатске методе, варирањем параметара синтезе, као што су време и примењени напон, може се утицати на димензије и облик наночестица сребра, чиме се постиже добијање жељених антибактеријских ефеката.

Материјали за облоге за ране који су добијени методом синтезе наночестица сребра при константном напону обухватају хидрогелове на бази различитих синтетских и природних полимера – поливинил-пиролидона, поливинил-алкохола и хи-

тозана, као и њихових бленди. Хитозан – природни полисахарид поликатјонског карактера – се показао као посебно перспективна компонента антибактеријских облога за ране, услед својих благих редукционих својстава која повећавају ефикасност синтезе, као и због природних антибактеријских својстава која поседује, а која веома доприносе синергијском ефекту у спречи са наночестицама сребра. И ови материјали су се показали као веома ефикасна заштита од бактеријских инфекција, што је потврђено на *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* сојевима, а такође је и њихова нетоксичност и биокомпатибилност валидирана *in vitro* тестовима према мононуклеарним ћелијама периферне крви (PBMC), хуманим (MRC-5) и мишијим фибробластима (L929). На слици 6 је приказан пример испитивања биолошких својстава хидрогелова на бази PVA, са и без сребра и са различитим садржајем хитозана [6,7]. Са слике се може уочити да повећање садржаја хитозана (0,5 мас.%) доводи до побољшања антибактеријских својстава према сојевима *S. aureus* и *E. coli*, али и до боље биокомпатибилности, што се види на примеру повећаног преживљавања MRC-5 ћелија (хуманих фибробласта).



СЛИКА 6.

Антибактеријска својства хидрогелова на бази PVA и хитозана, са и без наночестица сребра (изражена преко броја преживелих бактеријских ћелија по милилитру суспензије – енгл. colony forming units, CFU ml⁻¹), према (а) *S. aureus* и (б) *E. coli* бактеријским сојевима; (в) преживљавање ћелија хуманог порекла у присуству истих хидрогелова [6,7]

На основу свега изложеног, може се закључити да су полимерни материјали са електрохемијски синтетисаним наночестицама сребра веома разноврсни у погледу форме (хидрогелови, филмови, микрочестице), као и да су изузетно биокомпатибилни а истовремено поседују јаку антибактеријску активност, те се могу сматрати перспективним материјалима за облоге за ране нове генерације.

Проф. др Весна Мишковић-Станковић
Технолошко-металуршки факултет
Универзитета у Београду

Литература

1. V.B. Mišković-Stanković, Electrophoretic Deposition of Ceramic Coatings on Metal Surfaces, in: *Electrodeposition and Surface Finishing: Fundamentals and Applications*, S. Djokić (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 57, Springer Science+Business Media, New York, USA, 2014: pp. 133-216.
2. M. Stevanović, M. Došić, A. Janković, V. Kojić, M. Vukašinović-Sekulić, J. Stojanović, J. Odović, M. Crevar Sakač, K.Y. Rhee, V. Mišković-Stanković, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 4 (2018) 3994–4007. doi:10.1021/acsbmaterials.8b00859.
3. V.B. Mišković-Stanković, Biocompatible Hydroxyapatite-Based Composite Coatings Obtained by Electrophoretic Deposition for Medical Applications as Hard Tissue Implants, in: *Biomedical and Pharmaceutical Applications of Electrochemistry*, S. Djokić (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 60, Springer Science+Business Media, New York, USA, 2016: pp. 377-457.
4. A. Bianchera, O. Catanzano, J. Boateng, L. Elviri, The Place of Biomaterials in Wound Healing in: *Ther. Dressings Wound Heal. Appl.*, J. Boateng (Ed.), John Wiley and Sons Ltd, 2020: pp. 337–366.
5. V.B. Mišković-Stanković, Electrochemical Production of Polymer Hydrogels with Silver Nanoparticles for Medical Applications as Wound Dressings and Soft Tissue Implants, in: *Biomedical and Pharmaceutical Applications of Electrochemistry*, S. Djokić (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 60, Springer Science+Business Media, New York, USA, 2016: pp. 267–375.
6. M.M. Abudabbus, I. Jevremović, A. Janković, A. Perić-Grujić, I. Matić, M. Vukašinović-Sekulić, D. Hui, K.Y. Rhee, V. Mišković-Stanković, *Compos. Part B Eng.* 104 (2016) 26–34. doi:10.1016/j.compositesb.2016.08.024.
7. K. Nešović, A. Janković, T. Radetić, M. Vukašinović-Sekulić, V. Kojić, L. Živković, A. Perić-Grujić, K.Y. Rhee, V. Mišković-Stanković, *Eur. Polym. J.* 121 (2019) 109257. doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.109257.

The applications of electrochemistry in medical biomaterials syntheses

SUMMARY

A wide array of electrochemical methods can be utilized for the synthesis of different composite materials, including highly efficient antibacterial coatings for hard tissue implants, as well as antimicrobial hydrogels and films for wound healing.

Titanium bone implants with electrophoretically deposited bioactive coatings

The sharp increase in orthopedic interventions, including implantation procedures such as hip and knee replacements, has led to increasing research interests in new hard tissue implant biomaterials, aimed to alleviate many issues associated with operative and post-operative complications in orthopedics. Titanium, a metal with excellent properties such as low corrosion susceptibility, high toughness and mechanical strength, is widely used for hard tissue and dental implants. One of the most frequent issues is poor bio- and osseointegration of Ti, which is why its surface is usually modified by applying a bioactive coating that can improve binding to natural bone through biomineralization process. The base of such coatings is often hydroxyapatite (HAP) – a calcium phosphate mineral with a structure similar to that of natural bone. HAP coatings can be deposited on the titanium surface using electrophoretic deposition (EPD) technique, which has many advantages over other coating methods. For example, it allows single-step deposition of composite coatings (including HAP phase along with polymer components and antibacterial agent), at room temperature, which is especially important for incorporation of thermally-sensitive drugs. Various HAP/polymer composite coatings have been deposited using EPD, and antibacterial agents (silver or antibiotic gentamicin) have been successfully loaded in the coating matrix by applying this one-step process. Some examples of EPD-obtained antibacterial composite coatings include silver/hydroxyapatite/lignin, silver/hydroxyapatite/graphene, and hydroxyapatite/chitosan/gentamicin. All of these coatings have exhibited exemplary antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* bacterial strains, and their biocompatibility was verified towards different cell lines, illustrating the power of electrochemistry in obtaining bioactive and biocompatible composite coatings for hard tissue implant applications.

Hydrogel wound dressings with electrochemically synthesized silver nanoparticles

Due to the widespread emergence of multidrug resistant bacterial strains and antibiotic resistance concerns, wound dressing industry and research is turning to novel antibacterial solutions that allow avoiding antibiotic administration. Silver nanoparticles (AgNPs) are a potent, wide-spectrum antibacterial agent with a multifaceted mode of action that prevents bacteria to develop resistance. Incorporating AgNPs in polymer matrices, such as hydrogels and films, allows controlled delivery and prolonged release in order to achieve long-term wound protection with a minimized need for dressing replacement. Electrochemical methods are efficient for *in situ* synthesis of AgNPs inside polymer matrices, with the main advantage being the complete absence of any chemical reducing agents that are often toxic and difficult to remove from the material. The electrochemical reduction of Ag^+ ions is achieved by only using electrical current or pure hydrogen gas that is generated at the cathode in aqueous electrolytes, which allows for obtaining completely green and non-toxic product. Modifications in the synthesis process also enable the control of

AgNPs properties, such as size and concentration. Two of the most frequent electrochemical AgNPs synthesis methods are galvanostatic route, that allows obtaining AgNP-loaded colloid solutions which can be further processed to obtain different forms of solid materials, such as Ag/alginate microbeads and Ag/poly(vinyl alcohol) films, and constant voltage *in situ* synthesis inside the cross linked hydrogel matrix, that has been successfully utilized to obtain silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan nanocomposite hydrogels. All of these different materials exhibited exceptional antibacterial effect against two most frequent skin infection culprits - *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, and their non-toxicity was confirmed towards several tissue-specific cell lines, indicating the strong potential of electrochemical methods in green and facile AgNPs synthesis for wound dressing applications.

Prof. Vesna Mišković-Stanković, PhD

Faculty of Technology and Metallurgy,
University of Belgrade





Електрохемијске технологије -индустријска електрохемија



Појам и развој електрохемијских технологија

Када би требало да дефинишемо Електрохемијске технологије, прво на шта бисмо помислили је примена процеса електролизе за производњу различитих неорганичких и органских супстанци, мада је овим термином обухваћено и добијање и пречишћавање метала, електролиза воде, пречишћавање отпадних вода, а неретко се у електрохемијске технологије сврставају електрохемијски системи за конверзију и акумулацију електричне енергије, различите технологије заштите метала и легура од корозије, технологије електрохемијских сензора и сл. Када говоримо о електрохемијским технологијама које примењујемо за масовну производњу, најчешће користимо термин „индустријска електрохемија“. Развој електрохемијских технологија се дешава скоро истовремено са развојем електрохемије, па се прва практична електрохемијска знања везују се за откриће „батерија“. Фарадејева експериментална истраживања која су водила вези између количине супстанце и количине електрицитета се могу сматрати првим зачецима идеје о електрохемијским технологијама.

Развој науке и технике у свим областима довео је до масовне производње, развој генератора велике снаге са могућношћу контролисања напона и струје условио је масовну индустријску производњу применом процеса електролизе и до успона индустријске електрохемије [1]. Већ је тридесетих година прошлог века постојала потреба да се некако класификују и обједине поступци електрохемијске производње па је то водило и публикавању прве књиге под насловом „Индустријска

електрохемија” (C. L. Mantell, Industrial Electrochemistry, McGraw-Hill book Co; 1931, 1st edition) [2]. Вероватнао је пресудно за развој електрохемијских технологија и индустријске електрохемије било успостављање електрохемијског инжењерства, као посебне научне дисциплине. Појава електрохемијског инжењерства се, слично хемијском инжењерству, везује за разматрања процеса транспорта масе. У електрохемијском систему транспорт масе се односи на транспорт наелектрисаних врста процесима дифузије, миграције и конвекције, што је водило успостављању везе између граничне густине струје и транспортних феномена огледаних у коефицијенту преноса масе. Ова теоријска и практична разматрања мотивисала су даља истраживања, по аналогији са хемијским инжењерством, успостављена је веза између хидродинамичких услова и транспорта масе у електрохемијским системима коришћењем бездимензионалних параметара: (Рејнолдсов, Шмитов број, Шервудов, Грасхофов) чак су успостављени нови критеријуми сличности стриктно везани за електрохемијске параметре (Вагнеров, број) [2,3]. Примена принципа: *Термодинамика* (односи се на равнотежуно стање на хетерогеној наелектрисаној граници фаза електрода/електролит; *Кинетика* (брзина електрохемијске реакције манифестована густином струје); *Транспорт* (брзина пристизања реактанта ка граници фаза електрода/електролит и енергетски ефекти који га прате) и *Расподела струја-потенцијал*, постаје научни основ за развој постојећих и појаву нових електрохемијских технологија [4]. Испитују се и примењују нове конструкције електрохемијских реактора, нови електродни материјали, све у циљу повећања продуктивности електрохемијских поступака и смањења утrophка електричне енергије по јединици производа при том водећи рачуна о еколошким захтевима.

Предности и мане електрохемијских технологија

Имајући у виду природу електрохемијских реакција, у којој се појављује електрон као „чист реактант“, савремени електрохемијски процеси синтезе се сматрају еколошки прихватљивим и често се сматрају алтернативом многим хемијским поступцима синтезе. Поред тога, производи електрохемијских реакција су обично веће чистоће, захтевају мање агресивне средине, ниже температуре и сл. а неретко имју већу енергетску ефикасност у односу на конвенционалне хемијске поступке синтезе [5]. Уопштено, предностима електрохемијских технологија могу се сматрати [6]: *Разноврсност* (различите директне и индиректне синтезе, примена у различитим реакционим срединама, третман у различитим запреминама од веома малих - неколико милилитара до екстремно великих – милиони литара); *Енергетска ефикасност* (ниже температуре, боље искоришћење енергије имајући у виду могућности оптимизације процеса); *Лакоћа аутоматизације* (струја и потенцијал се погодни за контролу и аутоматизацију процеса), *Економска прихватљивост* (конструкције реактора су обично једноставне и јефтине).

Са друге стране, чињеница да су електрохемијске реакције хетерогене природе, тј. одигравају се на граници фаза електрода/електролит, уноси извесна транспортна ограничења, као и зависност продуктивности од специфичне површине електроде, које се могу сматрати манама електрохемијских технологија, али се успешно решавају применом нових конструкција реактора и врста електрода [6].

Преглед најзначајнијих електрохемијских технологија

У погледу потрошње електричне енергије на процес добијања алуминијума и хлоралкалну електролизу заједно одлази преко 90 % енергије утрошене у свим осталим процесима електролизе [5].

Електрохемијска производња алуминијума је глобална и масовна, само у јануару месецу 2020 године произведено је преко 5 милиона тона алуминијума (<http://www.world-aluminium.org/statistics/>). Пре увођења електролитичког добијања алуминијума, његова цена је била блиска цени сребра, а трошкови производње увођењем електролизе су значајно смањени па је и цена алуминијума данас око тристапедесет пута мања од цене сребра (<http://www.infomine.com/investment/>). Ово је одличан пример како примена електрохемијских технологија може да смањи цену производа [7]. Сам процес има велике трошкове енергије који учествују са 30 % у цени производа [7]. Процес добијања алуминијума се састоји од добијања глинице (алуминијум-оксида) и процеса електролизе глинице у растопу криолита. Електролиза растопа одвија се у тзв. Хол-Еруловом процесу (Hall-Héroult), а основе овог процеса датирају са краја 19. века [3]. Процес се води на високој температури од 1000 °C, при високим густинама струје од око 1 A cm⁻² [5]. Током електролизе на електродама се одигравају компликоване реакције али је општа катодна реакција добијање алуминијума, док се на аноди издваја угљен-диоксид. Хол-Ерулов процес је одговоран за око 2,5 % укупне емисије угљен-диоксида у свету, што укључује директну емисију пореклом од анодне реакције и индиректну емисију услед употребе фосилних горива [7]. Мада се електролиза већ дуго успешно примењује за производњу алуминијума, доста истраживања је фокусирано на подизање енергетске ефикасности процеса, оптимизацију потрошних угљеничних анода, као и минимизирању ефеката емисије угљен-диоксида [7].

Хлоралкална електролиза је један од најмасовнијих и најзначајнијих процеса хемијске индустрије уопште, а односи се на електролизу водених раствора хлорида алкалних метала (првенствено натријума) [3]. Масовност хлоралкалне електролизе огледа се у чињеници да се у овом процесу добијају три производа: главни производи хлор и хидроскид и споредни водоник који се такође може искористити. Хлор и хидроксид се употребљавају као прекурсори у преко 50 % финалних производа хемијске индустрије, на пример: адхезива, пластике, пестицида, хартије, вискозе, целулозе и папира, прераде нафте, органских и неорганских синтета и сл.[7]. Хлоралкална електролиза има дугу историју од преко једног века. На почетку је коришћена живина електрода, да би се процес усавршавао развојем електролизера са дијафрагмом и електролизера са мембраном. У процесу хлоралкалне електролизе на аноди се издваја гасовити хлор а на катоди долази до редукције воде и стварања хидроксилних јона. Имајући у виду реактивност хлора и могућности одвијања низа хемијских реакција којима се драстично смањује искоришћење струје, као и могућности стварања експлозивне смеше гасовитог хлора и водоника, неопходно је просторно раздвојити анодни и катодни део. Иако је термодинамички гледано теоријски напон за електролизу раствора соли 2,2 V, напон на реактору превазилази 3,0 V услед отпора електролита, пренапетости електродних материјала, отпора сепаратора и неравномерне дистрибуције струје [7]. Упркос досадашњим иновацијама у хлоралкалној електролизи, постоји још места за оптимизацију, првенствено у погледу смањења енергетских трошкова, па хлоралкална електролиза остаје једна од најбитнијих технологија у хемијској индустрији.

Што се тиче поризводње осталих неорганичких једињења издвајају се електрохемијске технологије производње периједињења првенствено персулфата и водоник-пероксида. Персулфат је поред тога што је интермедијар у производњи водоник-пероксида, важно једињење у текстилној индустрији, индустрији папира и целулозе. Поступак електролизе укључује анодну оксидацију концентрованог раствора сулфатног тј. бисулфатног аниона, а непожељна анодна реакција је оксидација воде. Иако термодинамички стабилнија, оксидација воде, може да се сузбије применом специјалних анодних материјала који имају велику пренапетост за одвијање ове реакције. Катодна реакција у овом поступку је реакција издвајања водоника [3]. Електрохемијска производња калијум-перманганата је поступак који је потиснуо хемијске начине синтезе. Анодна реакција у овом поступку је оксидација манганата у алкалној средини, док је катодна реакција издвајање водоника [3]. Калијум-перманганат је оксидационо средство и троши се у индустријској синтези, у последње време користи се и у обради отпадних вода. Кина је доминира тржиштем калијум-перманганата са половином укупне светске производње, а следе САД, земље ЕУ и Индија. Највећи конзумент ове хемијкалије су САД, док је највећи извозник је Кина (извор <https://www.imarcgroup.com/potassium-permanganate-technical-material-market-report>)

Иако традиционална производња органичких хемикалија подразумева хемијску синтезу, развијају се електрохемијски поступци синтезе [7]. Предности електрохемијских поступака се првенствено односе на могућност добијања чистијих производа и селективнију синтезу уз мањи број реакционих ступњева, али и на мањи број полазних супстанци и јефтиније реактанте, знајући да анода и катода могу да замене оксидационо, односно редукционо средство. Иако постоји интересовање у научном свету за проучавање електроорганичке синтезе, мали број производа се на овај начин производи у индустријским условима. Свакако је најзначајнији производ који се масовно производи електрохемијском технологијом адипонитрил, важна хемикалија за производњу најлона [3]. Адипонитрил се добија електрохидродимеризацијом акрилонитрила, користе се обично кадмијумске катоде и аноде од челика или олово-диоксида [3,5]. Катодна реакција је електродимеризација, док се на аноди издваја кисеоник. Електрохемијски реактори за синтезу адипонитрила су захтевног дизајна. Неколико индустријских гиганата у свету масовно производи адипонитрил (Monsanto(Solutia), USA; Asahi Chemical; BASF. У погледу техничких решења и искоришћења енергије, фирма Monsanto је највише постигла.

Развојем нових материјала и све оштријим захтевима у заштити околине, пружају се могућности за развој и осталих електрохемијских технологија за производњу органичких једињења, као што су: етилен-гликол, антрахинон; ацетоин, 4-аминометилпиридин, l-цистеин, 2,5-диметокси-2,5-дихидрофуран; азобензен, 1,4-дихидронафтален; хексфлуоропропиленоксид; *m*-хидроксибензил алкохол; *p*-метоксибезалдехид; сукцинска киселина.

Сагледавајући све побројане предности електрохемијских технологија, убрзан развој нових наноструктурираних материјала, као и строге еколошке захтеве у погледу заштите животне средине и енергетске ефикасности, електрохемијске технологије не престају да буду фокус многих теоријских и практичних истраживања.

Проф. др Милица Гвозденовић

Технолошко-металуршки факултет
Универзитета у Београду

Литература

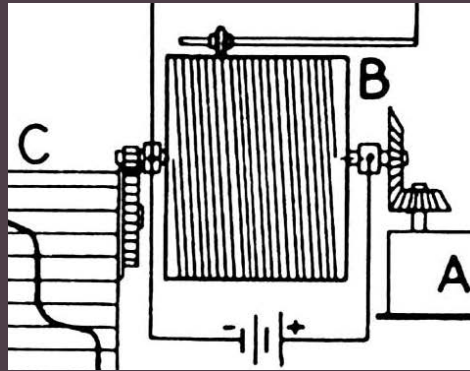
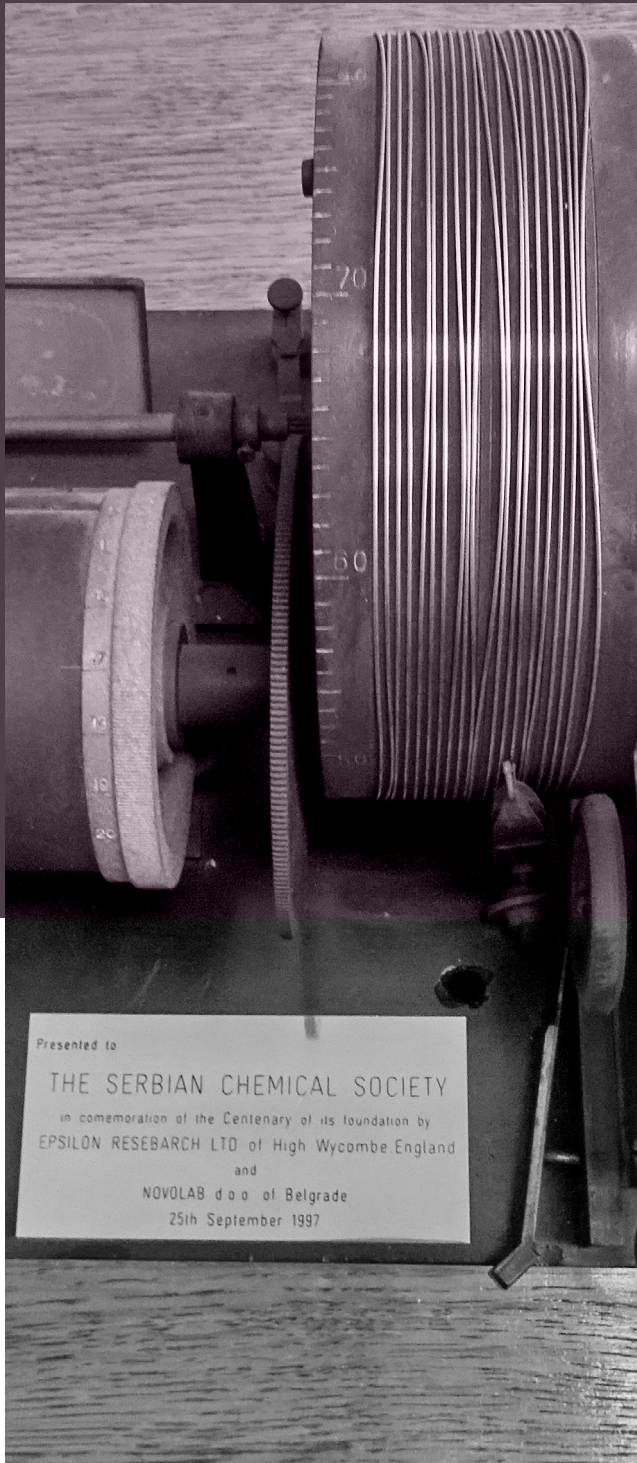
1. McIntyre, J. (2002). 100 Years of Industrial Electrochemistry. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(10), S79. <https://doi.org/10.1149/1.1508412>
2. Stankovic, V. (2012). Electrochemical Engineering - its appearance, evolution and present status. Approaching an anniversary. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2(2), 53–66. <https://doi.org/10.5599/jese.2012.0011>
3. Zečević, S., Gojković, S., & Nikolić, B. (2001). *Elektrohemijsko inženjerstvo*. Beograd, 2001: Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
4. Alkire, R. C. (1983). Electrochemical Engineering. *Journal of Chemical Education*, 60(4), 274–276. <https://doi.org/10.1021/ed060p274>
5. Sequeira, C. A. C., & Santos, D. M. F. (2009). Electrochemical routes for industrial synthesis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(3), 387–406. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000300002>
6. Klaus, J. (2007). Technical Scale of Electrochemistry. In A. Bard & M. Stratman (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemistry* (Vol.5 Elec, pp. 1–19). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.
7. Botte, G. G. (2014). Electrochemical manufacturing in the chemical industry. *Electrochemical Society Interface*, 23(3), 49–55. <https://doi.org/10.1149/2.F04143if>

Electrochemical technologies - industrial electrochemistry

SUMMARY

Electrochemical technologies, apart from numerous processes of industrial production of organic and inorganic products (industrial electrochemistry), include metal refining and production, water treatment and electrolysis, electrochemical systems for energy conversion and storage, corrosion protection, electrochemical sensors, etc. The industrial processes of electrochemical synthesis have a long tradition, such as chlor-alkali electrolysis, which is the one of the most massive and significant processes of the chemical industry in general, or the global and mass electrochemical production of aluminum. However, the turning point in the development of electrochemical technologies and industrial electrochemistry refers to establishment of electrochemical engineering as a scientific discipline. This enabled better insight into the mass transport limitation of electrochemical reactions in real systems and motivated the development of new constructions of electrochemical reactors and new electrode materials, increasing the productivity of electrochemical processes and reducing the consumption of electricity per unit of product within environmental requirements. Intensive research in the field of materials science and the need to meet ecological requirements in terms of environmental protection and energy efficiency, makes electrochemical technologies the focus of contemporary and intensive theoretical and practical research.

Prof. Milica Gvozdrenović, PhD
Faculty of Technology and Metallurgy,
University of Belgrade



Електроаналитичка хемија

Основна својства електрохемијских сензора су: селективност, осетљивост, мерни опсег, природа излазног сигнала, поновљивост, трајност, време одзива, поузданост. Електрохемијски биосензори су једноставни уређаји чији принцип рада је заснован на стварању електричног сигнала пропорционалног концентрацији испитиване супстанце у раствору. Користе се за детекцију различитих биомолекула који су присутни у људском телу као што су: глукоза, холестерол, хемоглобин, ДНК и други. Имају практичну примену и за: детекцију пестицида, водоник-пероксида, аскорбинске киселине. Према техници детекције, електрохемијски биосензори се класификују на: потенциометријске, амперометријске, волтаметријске, кондуктометријске и импедиметријске.

Нове електроаналитичке методе као брзе, поуздане и ефикасне се користе: у детекцији лекова у телесним течностима, за контролу садржаја лекова у комерцијалним фармацеутским формулацијама, за предвиђање настанка редокс метаболита, за одређивања у биолошким узорцима са сврхом фармакокинетичке карактеризације електроактивне врсте-лека, као и током студија стабилности.

Потенциометријски сензори су јон-селективне електроде којима се мери потенцијал (према референтној електроди) при нултој струји, а који зависи од концентрације одговарајућег јона (аналита). Примена јон-селективних електрода је врло широка: у пољопривреди - за анализу земљишта, ђубрива, ткива биљака, у медицини, у индустрији хране, у папирној индустрији, у геологији и рударству, у фармацији, за одређивање квалитета воде, у нафтној индустрији, итд. Развој електронике, нових технологија и наноматеријала као и истраживања нових

сензорских супстанци омогућили су и минијатуризацију јон-селективних електрода што омогућава примену оваквих сензора и у другим областима као што је клиничка хемија.

Било која јон-селективна електрода се састоји од: тела електроде, њеног електроактивног (сензорског) дела и контакта између сензора и кабла за мерни инструмент (pH/mV метар) који може бити чврст или унутрашњи референтни раствор (као код стаклене електроде). Конструктивно посматрано, у односу на сензор селективне електроде могу бити:

- електроде са чврстом мембраном која може бити хомогена (сензорски материјал је поли- или монокристални диск) или хетерогена (електроактивни материјал диспергован је у инертну матрицу (парафин, полиетилен) или је у облику праха утрљан у инертну проводну матрицу (графит-ПТФЕ))
- електроде са течном мембраном (јоно-измењивачке или са неутралним носачем нпр. макроциклично једињење).

Развој јон селективних електрода у суштини почиње још када су *Cremer*, 1906. године, а нешто касније и *Haber* и *Klemensiewicz* утврдили да опна од одговарајућег стакла показује електричну зависност од концентрације јона водоника. Први покушаји да се дође до не-стаклених јон-селективних електрода потичу од *Trumpler*-а, *Kolthoff*-а и *Sanders*-а, међутим без практичне применљивости. Почетком педесетих година, *Tezak* и *Mirnik* производе электроду са мембраном од сребро јодида упресованог у парафин. Прву, у извесној мери применљиву электроду израдили су *Pungor* и *Hollos-Rokosinyi* 1961. године користећи као електроактивни материјал сребро јодид диспергован у инертну матрицу од силиконске гуме. Настављајући истраживања са читавом плејадом својих сарадника *Pungor* је најзад 1965. године понудио аналитичарима света прву термодинамички реверзивну јон-селективну электроду која се и комерцијално производила. Годину дана касније, *Frant* и *Ross* разрадили су селективну электроду која је имала мембрану од монокристала лантан-трифлуорида која се захваљујући својим особинама при одређивању флуоридних јона сматра једном од најбољих јон-селективних електрода. Од тих шездесетих година почиње нагли развој и успон у производњи и примени селективних електрода. До данас је развијен и комерцијално се производи велики број различитих јон-селективних електрода које се могу сврстати у више група: стаклене електроде, електроде са чврстом мембраном, течне јоноизмењивачке електроде, превучене електроде, ензимске електроде, електроде са гасним сензорима, јон-селективни транзистори са ефектом поља.

Од свих врста биосензора који су у фази развоја или се широко примењују, 85 % светског тржишта припада биосензорима за глукозу. Први електрохемијски биосензор за глукозу познат као „ензимска електрода” користи ензим глукоксидазу (GOx). Биосензори за глукозу друге генерације користе медијаторе као што су: проводне органске соли, комплекси прелазних метала, једињења на бази хинона. Одсуство медијатора је главна предност биосензора за глукозу треће генерације који се одликују великом селективношћу. Упркос чињеници да се сензори за глукозу на бази ензима масовно примењују, нестабилност ензима ограничава примену оваквих сензора. Показано је да на 50 °C GOx почиње да губи активност, да би на 60 °C остало само 20 % од почетне активности. Да би се превазишли проблеми стабилности развијени су не-езимски сензори за глукозу који користе наноструктурне материјале као што су: племенити метали, легуре, оксиди прелазних метала, проводни полимери, угљеник (угљеничне нанотубе, бором доповане дијамантске електроде). Главне одлике наноматеријала су: добра електрична проводљивост,

јединствена структура која обезбеђује велику специфичну површину и значајна електрокаталитичка активност. Примена наноструктурних материјала има значајан допринос у области електрохемијских биосензора за глукозу.

Електроаналитичке методе као што су циклична волтаметрија и пулсне волтаметријске технике, често се користе за квантификацију лекова. То су моћне, вишенаменске и једноставне технике које се примењују у широкој области концентрација, омогућавајући брзу анализу на лако доступној опреми. Главна карактеристика пулсних техника је релативно велика осетљивост, као и брзина одговора, због чега се скраћује време потребно за анализу, а одређивање супстанце је могуће у области врло ниских концентрација. Управо због ниске границе детекције ($\sim 10^{-9}$ М), пулсне волтаметријске технике су најчешће методе првог избора у анализи различитих фармакотерапијских једињења и телесних течности. Новија испитивања у области наноматеријала и проводних полимера дају значајан допринос електрохемијском одређивању лекова и њиховој квантификацији у биолошким течностима због чега се очекује повећана примена електрохемијских метода у свакодневной клиничкој пракси. Најчешће коришћене електроде су електрода од злата и стакластог угљеника, а у последње време се све чешће примењује и бором допована дијамантска електрода (БДДЕ). У дијамантској структури један атом угљеника од хиљаду (1:1000) замењен је атомом бора. Кристална структура дијаманта, у којој су атоми угљеника постављени у теменима правилног тетраедра, представља најтврђи материјал у природи, изузетне хемијске инертности и непропустљивости за органске раствараче и воду. Захваљујући својим карактеристикама, БДДЕ је могуће применити и у растворима јаких киселина или база, а адсорпција органских молекула на површини електроде је незнатна. Електрода од стакластог угљеника, у складу са својом склоношћу ка адсорпцији органских молекула, нашла је примену у истраживању потенцијално генотоксичних ефеката одређених лекова путем праћења интеракције ДНК-лек уз коришћење електрохемијских биосензора.

У оквиру Београдске школе електрохемије, електроде са чврстом мембраном развијане су и комерцијално се производе и код нас. Тако су проф. Момир Јовановић и др. Владислава Јовановић са сарадницима са Технолошко-металуршког факултета и Центра за електрохемију ИХТМ-а Универзитета у Београду развијали јон-селективне електроде Ружичкиног типа (сензорски прах који се утрљава у проводну хидрофобну матрицу) док је проф. Драган Веселиновић са Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду са својом групом сарадника развијао селективне електроде са чврстом хомогеном мембраном.

Професор Petr Zuman (Clarkson University, Potsdam, USA), један од најпознатијих електрохемичара у свету (органска електрохемија, биоелектрохемија) је познат и као учитељ великом броју електрохемичара у више десетина познатих лабораторија широм света на три континента. Имао је велику улогу у формирању Београдске школе за електроаналитику лекова јер је био учитељ др Милки Аврамов Ивић која је са проф. др Слободаном Петровићем формирала групу у оквиру Центра за електрохемију ИХТМ-а и Технолошко металуршког факултета Универзитета у Београду (проф. др Душан Мијин, др Јелена Ловић, др Немања Тришовић, др Јелена Лађаревић). Правим избором блок бастера и фармацеутском аналитиком је велики допринос раду групе дала компанија Хемофарм Штада Вршац.

Илустрација електроаналитике бројних различитих врста лекова (стандарда и комерцијалних облика у хуманим телесним течностима) коју је реализовала Београдска школа се најбоље огледа у поглављу Contribution to the Recent Advances

in *Electrochemical Analysis of Pharmaceuticals* књиге: *Biomedical and Pharmaceutical Applications of Electrochemistry* [1].

Београдска група се успешно повезала и сарађује преносећи стечена знања из електроаналитике макролидних антибиотика са групом за аналитику Департамента за хемију, биохемију и заштиту животне средине Универзитета у Новом Саду (Valerija Guzsány, Јасмина Анојчић, Олга Вајдле, Сања Шекуљица).

Професор Petr Zuman је био учитељ и мр Драгици Думановић (Галеника, Београд), проф. Десанки Сужњевић (Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду) и проф. Вери Капетановић која је у сарадњи са њима формирала групу за електроаналитику лекова на Фармацеутском факултету Универзитета у Београду (Мара Алексић, Валентина Радуловић).

Др Милка Аврамов Ивић, научни саветник
Др Владислава Јовановић, научни саветник
Др Јелена Ловић, научни саветник

Центар за електрохемију
НУ Институт за хемију, технологију и
металургију Универзитета у Београду

Др Валентина Радуловић, асистент
Фармацеутски факултет
Универзитета у Београду

Литература

1. M. L. Avramov Ivić, S. D. Petrović, D. Ž. Mijin, *Contribution to the Recent Advances in Electrochemical Analysis of Pharmaceuticals*, in *Biomedical and Pharmaceutical Applications of Electrochemistry*, S. Đokić Ed., *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 60, Springer, 2016, pp 89-195. ISBN: 978-3-319-31847-9)

Electroanalytical chemistry Summary

Electrochemical sensors are simple devices in which principle operation is based on the production of electrical signal that is proportional to the examined substance concentration in solution. A whopping 85% of all biosensors (both, in development and commercial) are glucose biosensors due to the sudden increase of the number of diabetes mellitus patients. Sensors are also used for detection and determination of other biomolecules which are present in the human organism, such as cholesterol, hemoglobin etc. On the other hand, the electrochemical sensors have practical application for detection and quantitation of numerous inorganic compounds, particularly of pollutants. According to the detection technique, electrochemical sensors are classified as: potentiometric, amperometric, voltammetric, conductometric and impedimetric.

Potentiometric sensors are ion-selective electrodes used for measuring of potential (in relation to reference electrode) at zero current, where the measured potential value depends of corresponding ion (analyte) concentration. The large number of different ion-selective electrodes has been developed so far, thus besides a glass electrode, the ion-selective electrodes might contain solid membrane or liquid (ion exchange) membrane/sensor. It is possible to determine the concentration (the activities) of numerous cations and anions in different samples by application of these electrodes.

The members of Belgrade School of Electrochemistry were developing the solid membrane electrodes, which were manufactured afterwards. These electrodes are displayed as the museum pieces at this exhibition.

New electroanalytical methods, characterized as fast, reliable, versatile, simple and efficient, are employed to: detect and/or determine drugs in human body fluids, control the content of commercial dosage forms, predict the occurrence of redox metabolites, quantify drugs or their metabolites in biological samples with the aim of pharmacokinetic characterization of electroactive species-drugs, conducting of stability studies.

One illustration of numerous electrochemical analysis of different drugs (as the standards or as the active component in human body fluids after the usage of commercial dosage forms), which was realized by the members of Belgrade School of Electrochemistry, is best presented in the book chapter *Contribution to the Recent Advances in Electrochemical Analysis of Pharmaceuticals in Biomedical and Pharmaceutical Applications of Electrochemistry, Modern Aspects of Electrochemistry*, published by Springer, which is exposed at the exhibition.

Full Research Prof. Milka Avramov Ivić, PhD

Full Research Prof. Vladiislava Jovanović, PhD

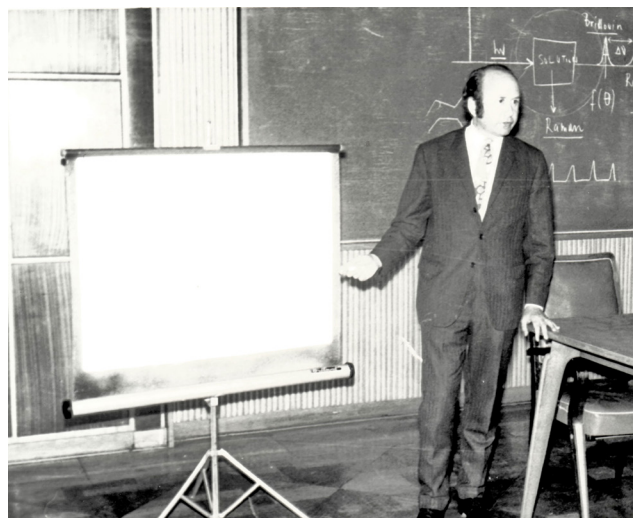
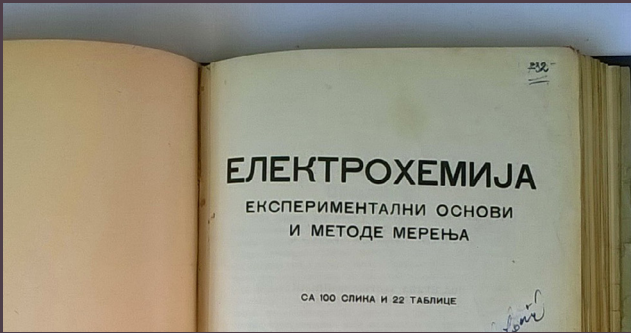
Full Research Prof. Jelena Lović, PhD

Department of Electrochemistry

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade

Ass. Valentina Radulović, PhD

Faculty of Pharmacy, University of Belgrade



Београдска школа електрохемије

Belgrade School of Electrochemistry



Београдска школа електрохемије није ни институција, ни грађевина, па ни заједница. Њу чине људи и њихова знања, достигнућа и резултати. Она нема датум оснивања нити дефинисан почетак, а надамо се да неће имати ни крај. Настала је као резултат напора неколико генерација научника да акумулирају знања и пренесу их на следеће генерације, да својим истраживањима и њиховим резултатима допринесу освајању нових знања и напретку целокупног друштва. Њени зачетници и оснивачи нису били свесни да започињу нешто што ће у електрохемијској науци постати светски препознато, чак то нису ни желели – они су само били посвећени науци којом су се бавили и трудили су се да ту своју посвећеност пренесу на следеће генерације. Име Београдска школа електрохемије се појавило у светској електрохемијској заједници и пре него што се код нас појавила свест о њој, као појам који пре свега означава један од најзначајнијих центара електрохемијске науке у свету, а свакако највећи и најразвијенији у овом делу Европе. Оно се подједнако односи и на систем образовања и на значај и утицајност резултата и сазнања научника потеклих са Београдског универзитета на светску електрохемију.

Belgrade School of Electrochemistry is not made of institutions, building, not even the community. It is made of people and their knowledge, achievements and results. It has no date of establishment nor defined start, and we hope it also won't have an end. It was created as a result of several decades of scientists' efforts to accumulate knowledge and pass it on to future generations, to contribute with their research and results, to conquer new knowledge and advance the society as a whole. Its initiators and founders were not aware that they are starting something that will become recognised on a global level in the field of electrochemical science, they even didn't want that – they were simply devoted to their science and they tried to pass that devotion on to the future generations. The name Belgrade School of Electrochemistry appeared in the global electrochemical community even before we ourselves became aware of it, as a term which, first of all, defines one of the most important centres of electrochemical science in the world, and most definitely, the largest and the most developed in this part of Europe. It equally relates to the system of education and the importance and influence of the results and achieved knowledge of the scientists who originated from the Belgrade University on the world electrochemistry.

Од првих експеримената до важног места на електрохемијској мапи света

Претеча Београдске школе електрохемије је био академик Сима Лозанић (1847–1935), професор и први ректор Београдског универзитета, један од оснивача и председник Српског хемијског друштва. Бавио се научним и стручним радом у скоро свим областима хемије, а трајне вредности имају његова истраживања из области електросинтезе под дејством тихог електричног пражњења. Лозанић је електросинтезама подвргавао различите класе једињења из којих је добијао велики број нових, сложених органских производа. Иако то нису били електрохемијски експерименти, јесу били први у којима су проучаване реакције под утицајем електрицитета, а обављени су још крајем 19. века.

Документовани почетак електрохемијског образовања у Србији представља 1903. година, када је др Милоје Стојиљковић, женевски ђак, на београдској Великој школи основао једну од најстаријих катедри физичке хемије у Европи. Он је био и први наставник физичке хемије у оквиру чијег курса се предавала и Хемијска статика са електрохемијом. Убрзо након што је 1905. Велика школа прерасла у Универзитет, на новоформираном Филозофском факултету је 1908. године основан Завод за физичку хемију, чији је управник све до 1948. био проф. Стојиљковић. Између два рата број студената који као главни предмет слушају физичку хемију био је мали, чак и када су 1924. године на Филозофском факултету основани Историјско-филолошки и Природно-математички одсек. Међу малобројнима су били Павле Савић (1909–1993) и Слободан Ристић (1912–1994), касније професори физичке хемије, који су сваки на свој начин, оставили снажан печат на њен развој. Након Другог светског рата, већ 1947. године, Филозофски факултет се раздваја на Филозофски и Природно-математички факултет (ПМФ) у оквиру којег постоје катедра за Физичку хемију и Физичкохемијски завод, на чијем се челу, од одласка проф. Стојиљковића у пензију 1948. године, налази Павле Савић.

Са друге стране, 1920. године, када је професор Никола Пушин (1875–1947) изабран за хонорарног наставника електрохемије и електрометалургије на Машинском одсеку Техничког факултета, први пут се у Србији појављује ужестручно електрохемијско образовање. Но, како је незадовољан условима за истраживачки рад он већ почетком 1921. прешао у Загреб, нема потврде да је таква настава и одржавана. Ипак, већ 1923.

From the First Experiments to the Important Place on the Electrochemical Map of the World

Forerunner of the Belgrade School of Electrochemistry was academician Sima Lozanić (1847–1935), professor and the first Dean of the Belgrade University, one of the founders and the chairman of the Serbian Chemical Society. He performed scientific and professional work in almost all areas of chemistry, and his research in the field of electrosynthesis under the influence of silent electrical discharge holds a permanent value. Lozanić subjected various classes of compounds to electrosynthesis, thus obtaining a large number of new complex organic products. Even though those were not electrochemical experiments, they were the first in which reactions under the influence of electricity were studied, and they were published in late 19th century.

Documented beginning of electrochemical education in Serbia happened in 1903, when Dr Miloje Stojiljković, Geneva student, founded one of the oldest Departments of Physical Chemistry in Europe, at the Belgrade Grand School. He was also the first teacher of physical chemistry and his curriculum also included *Chemical statistic with electrochemistry*. Soon after the Grand School evolved into a University in 1905, at the newly formed Faculty of Philosophy, Institute of Physical Chemistry was established in 1908, and professor Stojiljković was its Head until 1948. Between two wars, the number of students that took physical chemistry as their main subject was small, even when in 1924, Department of History and Philology and Department of Natural and Mathematical Sciences were established at the Faculty of Philosophy. Those few students included Pavle Savić (1909–1993) and Slobodan Ristić (1912–1994), later professors of Physical Chemistry, who, each in his own way, left a strong mark on its development. After the Second World War, in 1947, Faculty of Philosophy was separated into Faculty of Philosophy and Faculty of Natural and Mathematical Sciences (PMF), which included Department of Physical Chemistry and Institute for Physical Chemistry, headed by Pavle Savić, after the retirement of professor Stojiljković in 1948.

On the other hand, in 1920, when professor Nikola Pušin (1875–1947) was elected honorary teacher of electrochemistry and electrometallurgy at the Department of Machine Engineering of the Technical Faculty, narrow professional electrochemical education appeared in Serbia for the first time. However, since he transferred to Zagreb in 1921, unsatisfied with the conditions for research work, there is no confirmation that that kind of classes ever took

године, када је поред два постојећа смера на Машинско-електротехничком одсеку основан и Технолошки, у наставном плану се појављује и електрохемија са фондом часова 3+0, али све до 1925., када је Технолошки смер прерастао у самостални одсек, предавања нису одржавана. Тада избором младог Панте Тутунџића за доцента почиње настава из предмета Физичка хемија са термодинамиком (4+0, V семестар) и Физичка хемија са електрохемијом (4+0, VI семестар). Већ следеће године он успева да организује Лабораторију за физичку хемију и електрохемију у оквиру Хемијско-техничког завода, а за непуне две године, уз помоћ млађих колега М. Пајовића и С. Рашајског (касније су обојица постали професори Технолошког факултета), увео је основне вежбе из ових предмета и започео са научним радом. Када је Технички факултет 1930. године добио нову зграду, у Булевару краља Александра, лабораторија прераста у Завод, а Никола Пушин, који је након повратка у Београд претходне године изабран за редовног професора, постаје његов управник. У новом, добро опремљеном простору стичу се одлични услови за вежбе до 25 студената, али и за научни рад асистената и професора. Професор Пушин је у већ присутном доценту Панти Тутунџићу и још неколицини младих асистената имао одличне сараднике, са којима је све до Другог светског рата унапређивао наставу, написао прве уџбенике физичке хемије и електрохемије на српском језику и успешно се бавио истраживачким радом, пре свега у областима неводених раствора, легура и дијаграма стања вишекомпонентних система.

Након Другог светског рата, у новим друштвеним условима и након обнављања рада Универзитета, 1948. године Технички факултет излази из састава Београдског универзитета и постаје независна Техничка велика школа, а њен Технолошки одсек постаје један од њених факултета са два одсека – Технолошким и Металуршким. Ипак, већ 1954. Школа је укинута, а сви њени факултети, па и Технолошки, постали су поново део Београдског универзитета. Од 1966. факултет носи данашње име – Технолошко-металуршки факултет – ТМФ.

place. Still, in 1923, when Department of Technology was established, in the addition to the two existing departments at the Department of Machine and Electrical Engineering, electrochemistry appeared in the curriculum with 3+0 classes per week, but up until 1925, when Department of Technology evolved into a separate department, the classes did not take place. Then, with the election of young Panta Tutundžić as assistant professor, the classes for subjects Physical Chemistry with Thermodynamics (4+0, 5th semester) and Physical Chemistry with Electrochemistry (4+0, 6th semester) began. Already the following year, he managed to organise a Laboratory for Physical Chemistry and Electrochemistry within the Institute for Chemistry and Technology, and less than two years later, with the help of his younger colleagues M. Pajović and S. Rašajski (both of which later became professors at the Faculty of Technology), he introduced basic practical classes and began scientific work. When Faculty of Technology got a new building in 1930, at the Kralja Aleksandra Boulevard, the Laboratory evolved into an Institute and Nikola Pušin, who was elected full professor after his return to Belgrade a year before, became its Head. This new, well-equipped space offered great conditions for practical classes for up to 25 students, as well as scientific work by professors and assistants. Professor Pušin found excellent collaborators in assistant professor Tutundžić and a few other young assistants, and together with them, until the outbreak of the Second World War, he improved the education, wrote the first textbooks in Serbian in the fields of physical chemistry and electrochemistry and successfully performed scientific work, first of all, in the areas of non-aqueous solutions, alloys and diagrams of multicomponent system state.

After the Second World War, in new social circumstances and after the University began operating again, in 1948, Technical Faculty separated from the Belgrade University and became an independent Technical Grand School, while its Department of Technology became one of its faculties with two departments – Department of Technology and Department of Metallurgy. However, already in 1954, the School was cancelled and all its faculties, including the Faculty of Technology, once again became a part of the Belgrade University. Since 1966, the Faculty has been carrying its current name – Faculty of Technology and Metallurgy –ТМФ.

За првог декана Технолошког факултета изабран је Панта Тутунџић, прави зачетник онога што ће се седамдесетих назвати Београдска школа електрохемије. Био је оснивач и први шеф Катедре за физичку хемију и електрохемију Технолошког факултета. Поред тога што је дао значајне доприносе науци у области аналитичке хемије и електроаналитике, он је установио и тада јединствени програм електрохемијског образовања у оквиру основних студија, који и данас чини Технолошко-металуршки факултет једном од ретких високошколских установа у свету које поседују тако свеобухватно и квалитетно образовање на додипломским студијама. Своја знања и искуства преносио је и студентима Природно-математичког факултета у Београду где је од 1952. до 1957. године био хонорарни редовни професор електрохемије на предмету Физичка хемија, а од 1957. и на Електротехничком факултету у истом звању.

Његов допринос развоју научно-истраживачке делатности огледа се и у руковођењу и оснивању неколико значајних институција. Тако 1952. године постаје управник Хемијског института Српске академије наука и уметности, који је четири године раније настао од Државне хемијске лабораторије. На челу тог института остаје и када он прераста у Хемијски институт Народне Републике Србије 1954. године. Реорганизацијом 1961. године он постаје Институт за хемијска и технолошка истраживања, данас Институт за хемију, технологију и металургију – ИХТМ, у оквиру којег Панта Тутунџић оснива Одељење, касније Институт, а данас Центар за електрохемију – ЦЕХ, на чијем челу као директор остаје све до смрти 1964. године. Пошто је седиште ИХТМ-а било у згради прве Државне хемијске лабораторије (основане 1859), подигнуте још 1882. године, већина сарадника Одељења за електрохемију је своје лабораторије имала у новоподигнутој згради Технолошког факултета (1960.), захваљујући пре свега напорима Панте Тутунџића, што је омогућило да се скоро сва истраживања реализују у заједничким тимовима Факултета и Одељења, што се наставило и до данашњих дана. Део истраживача Одељења за електрохемију, на челу са Петром Ракином и Лазаром Воркапићем, 1971. године оснива нови Институт за хемијске изворе струје - ИХИС. Након низа трансформација, прво у привредно друштво, па затим и у холдинг, ИХИС се 2005. године реорганизује у ИХИС Научно технолошки парк Земун, чија је централна јединица и данас IHIS TECHNO EXPERTS, развојно-истраживачки центар у области хемијских извора струје и развоја нових електроодних материјала за њих.

Panta Tutundžić, the true initiator of what was to become the Belgrade School of Electrochemistry in the 1970s, was elected the first Dean of the Faculty of Technology. He was the founder and the first Head of the Department of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Faculty of Technology. Apart from his great contribution to science in the field of analytical chemistry and electroanalytics, he also established at the time unique curriculum for electrochemical education within the undergraduate studies, which today makes the Faculty of Technology and Metallurgy one of the rare institutions of high education in the world that has such a comprehensive and high-quality education in undergraduate studies. He also shared his knowledge and experiences with the students at the Faculty of Natural and Mathematical Sciences, where, from 1952 to 1957, he was an honorary full professor of electrochemistry for the subject Physical Chemistry, and since 1957, holding the same title, at the Faculty of Electrical Engineering.

His contribution to the development of scientific and research activities can also be seen in the management and establishment of several important institutions. In 1952, he became the Head of the Institute of Chemistry at the Serbian Academy of Sciences and Arts, which evolved four years earlier from the State Chemical Laboratory. He remained at the head of that Institute after it transformed into the Institute of Chemistry of the National Republic of Serbia in 1954. By reorganisation in 1961, it became the Institute for Chemical and Technical Research, nowadays, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy – IHTM, within which Panta Tutundžić established a Department, later an Institute, and today the Centre for Electrochemistry – CEH, which he managed as its Head until his death in 1964. Since the seat of IHTM was at the building of the first State Chemical Laboratory (established in 1859), built in 1882, most of the associates of the Department of Electrochemistry had their laboratories in the newly constructed building of the Faculty of Technology (1960, primarily thanks to the efforts of Panta Tutundžić), which enabled almost all of the research to be executed by joint teams from the Faculty and the Department, the practice which has continued until today. Part of the researchers from the Department of Electrochemistry, headed by Petar Rakin and Lazar Vorkapić, established a new Institute for Chemical Power Sources – IHIS in 1971. After a series of transformations, first into a company, then a holding, in 2005 IHIS was reorganised and became IHIS Scientific-Technology Park Zemun, whose central unit is still IHIS TECHNO EXPERTS, a development-research centre in the field of chemical power sources and development of new electrode materials.

Током година у Србији се оснивају нове истраживачке и образовне институције, као последица снажног развоја науке, а у неким од њих и снажни електрохемијски центри. Тако се у оквиру Српске академије наука и уметности 1969. оснива Институт техничких наука и у њему 1973. године, Биро за аутономна електрична возила под руководством Александра Деспића. Касније се тај биро трансформише у данашњи Центар за нове материјале и нанотехнологије. Сарадници Бироа и Центра своје лабораторије такође имају у згради Технолошко-металуршког факултета, и све од тада учествују у заједничким истраживањима и пројектима са истраживачима ТМФ-а и ЦЕХ-а.

Свестан чињенице да се развој савремене науке заснива на ускостручном образовању, Универзитет у Београду 1970. године оснива прву постдипломску школу у централној и југоисточној Европи – Центар за мултидисциплинарне студије. Кроз читав низ флексибилних програма образовања, подстицање и развој мултидисциплинарних истраживања, Центар већ педесет година нуди јединствене могућности, пре свега младим научницима. Развој овакве врсте образовања на факултетима учинио је сувишним образовну улогу Центра, па је он 2007. реорганизован у научно-истраживачку институцију под именом Институт за мултидисциплинарна истраживања (ИМСИ). Од самог почетка, можда и најзначајнија област образовања и истраживања Центра јесу конверзија и складиштење енергије. Велики број истраживача који се широм света баве овом проблематиком своја фундаментална знања стекао је управо у овој школи. Предавачи у Центру су били најистакнутији научници и професори различитих факултета, па је већина студената своје магистарске и докторске радове, многи након тога и своја истраживања, урадила на тим факултетима, најчешће у већ поменутих заједничким тимовима у лабораторијама на Технолошко-металуршком факултету.

Још 1957. године Миленко Шушић, један од ученика Панте Тутунџића на Катедри за физичку хемију ПМФ-а, већ афирмисан на основу својих радова о поларографском одређивању урана, постаје први изабрани наставник за предмет Електрохемија на тој катедри, преузима га од свог учитеља, развија га и води све до одласка у пензију 1990. То је практично био зачетак другог центра Београдске школе електрохемије, потеклог из истог извора. Након одласка Павла Савића у пензију 1966, професор Шушић постаје шеф Катедре и управник Завода за физичку хемију. Током година ПМФ је прошао кроз низ реорганизација – формира-

Over the years, new research and education institutions have developed in Serbia, as a consequence of the strong development of science, and some of them also developed strong centres of electrochemistry. That is how, within the Serbian Academy of Sciences and Arts, Institute for Technical Sciences was established in 1969 and within it, in 1973, a Bureau for Autonomous Electrical Vehicles, headed by Aleksandar Despić. Later, that Bureau was transformed into today's Centre for New Materials and Nanotechnologies. Associates of the Bureau and the Centre also have their laboratories in the building of the Faculty of Technology and Metallurgy, and ever since then, they have been participating in the joint research and projects with the researchers from TMF and CEH.

Aware of the fact that development of modern science requires narrow professional education, in 1970, University of Belgrade established the first graduate school in Central and Eastern Europe – Centre for Multidisciplinary Studies. Through a series of flexible educational programs, encouragement and development of multidisciplinary research, for the past 50 years, the Centre has been offering unique possibilities, first of all, to young scientists. Development of this kind of education at the faculties has made the educational role of the Centre redundant, so in 2007, it was reorganised into a scientific research institution called Institute for Multidisciplinary Research (IMSI). From the very beginning, perhaps the most important area of education and research at the Centre has been conversion and storage of energy. A great number of researchers who deal with this issue around the world have gained their basic knowledge in this school. Lecturers at the Centre are the most distinguished scientists and professors from various faculties, so majority of students did their master and doctoral dissertations, many of them their further research as well, at those faculties, most often as part of the previously mentioned teams at the laboratories at the Faculty of Technology and Metallurgy.

In 1957, Milenko Šušić, one of Panta Tutundžić's students at the Department of Physical Chemistry at PMF, already recognised for his papers on polarographic determination of uranium, became the first elected lecturer for the subject of Electrochemistry at the Department, which he took over from his teacher, developed it and managed until he retired in 1990. That was, practically speaking, the start of the second centre of the Belgrade School of Electrochemistry, which originated from the same source. After Pavle Savić retired in 1966, professor Šušić became the Head of the Department and Head of the Institute for Physical Chemistry. Over the years, PMF has gone through a series

ли су се одсеци, институти, нове катедре, установили нови предмети, организовале се последипломске студије, да би се 1990. поделио на шест независних факултета, међу којима је и данашњи Факултет за физичку хемију.

Стицајем околности, делом због просторне раздвојености, а делом због повремених несугласица два центра Београдске школе електрохемије на ФФХ-у и ТМФ-у, њихова сарадња је била много мања него што је требало и што је могла да буде. Ипак она никада није престајала, само је периодично мењала интензитет и облике, а чешће је била лична него институционална. О томе сведочи и податак да је Београдска школа електрохемије у свету препозната као јединствени центар, јединствени извор изузетних научника и сјајних идеја и достигнућа. То ће показати и наредни редови у којима ће бити набројане најважније области којима се она бави, њена најзначајнија достигнућа и њена најистакнутија имена.

Од огромног броја ученика и сарадника, двојица ђака Панте Тутунџића, касније и професора на Технолошко-металуршком факултету, Александар Деспић и Драгутин Дражић, заједно са неколицином својих колега, такође ђацима Панте Тутунџића, у периоду од почетка шездесетих година прошлог века, били су носиоци и могло би се рећи прави утемељивачи Београдске школе електрохемије. Њихова истраживања и њихова знања, добрим делом стечена и током виšekратних, краћих или дужих боравака на многим европским и америчким универзитетима, као и кроз сарадњу са многим великим електрохемичарима свог времена, од којих ћемо споменути само Џона Бокриса, Грејам Хилса, Александра Фрумкина, Курта Швабеа, Јакова Колотиркина, Роџера Парсонса, Лева Кришталика, Евгенија Будевског, Брајана Конвеја, Серђа Трасатија и Ерику Калман, али и са жељом да стечена знања и искуства пренесу на нове генерације својих студената и млађих сарадника, омогућили су да Београд постане значајно место на електрохемијској мапи света. Све до почетка деведесетих година, електрохемијска наука у Београду се интензивно развија, број области истраживања и број истраживача непрестано расте, а резултати тих истраживања су међу најзначајнијим сазнањима до којих је дошла електрохемија тог доба. То су омогућили одлична опремљеност (средином осамдесетих београдске електрохемијске лабораторије су биле међу најбоље опремљеним у свету), стални контакти и сарадња са електрохемичарима широм планете, сигурно и ста-

of reorganisations — departments, institutes, new departments, new subjects have been established, postgraduate studies have been organised, and in 1990, it was separated into six independent faculties, which included today's Faculty of Physical Chemistry.

Due to a confluence of circumstances, partly because of the spatial separation and partly due to occasional disagreements between the two centres of the Belgrade School of Electrochemistry at FFH and TMF, their cooperation has been far smaller than it should and could have been. Still, it never ceased, it only occasionally changed intensity and form, and it was more often personal than institutional. This is also testified by fact that Belgrade School of Chemistry has been recognised in the world as a unique centre, a unique source of excellent scientists and great ideas and achievements. This will also be demonstrated by the following lines that mention the most important areas of its activities, its most significant achievements and the most distinguished names.

Out of the enormous number of students and associates, two of Panta Tutundžić's pupils, later professors at the Faculty of Technology and Metallurgy, Aleksandar Despić and Dragutin Dražić, together with a handful of their colleagues, also Panta Tutundžić's students, were the carriers and it can be said, the true founders of the Belgrade School of Electrochemistry since the early 1960s. Their research and knowledge, largely acquired during several short- and long-term visits to numerous universities in Europe and USA, as well as through cooperation with great electrochemists of their time, such as John O'Mara Bockris, Graham Hills, Alexander Frumkin, Kurt Schwabe, Jakov Kolotirkin, Roger Parsons, Lev Krishtalik, Yevgeniy Budevski, Brayan Conway, Sergio Trasatti, Erika Kálmán, etc, as well as their desire to pass on the acquired knowledge and experience to new generations of their students and young associates, enabled Belgrade to become an important place on the electrochemical map of the world. Up until the early 1990s, electrochemical science in Belgrade had been developing quickly and the number of researchers continued to grow, while the results of those research were among the most significant findings in the electrochemistry of that time. That was possible thanks to excellent equipment (in mid-1980s, Belgrade electrochemical laboratories were among the best-equipped in the world), continuous contacts and cooperation with electrochemists all around the world, stable and secure funding of research and participation in international electrochemical conventions, as well as researchers' great dedication. There were only a few important names in the world electrochemistry

билно финансирање истраживања и учешћа на електрохемијским скуповима, као и велика посвећеност истраживача. Мало које значајно име светске електрохемије је пропустило да посети Београд и размени искуства са професорима Деспићем, Дражићем и Њиховим сарадницима.

Последица интензивног развоја електрохемије у Београду било је оснивање Електрохемијске секције Српског хемијског друштва 1968. године. Од свог настанка па до данас то је једна од најактивнијих и најорганизованијих секција Друштва. Секција је, имајући у виду да су се центри електрохемије још шездесетих година двадесетог века, иако не тако снажи и велики, развили и у другим академским срединама бивше Југославије, била иницијатор установљавања Југословенског симпозијума о електрохемији. Први је одржан у Београду, исте 1968. године, а затим су следиле године у којима је то било значајно место презентовања најновијих резултата, дискусија и договарања заједничких истраживања, као и покретања иницијатива. Гости симпозијума и пленарни предавачи су била многа од раније наведених великих имена светске електрохемије, а скуп је имао значајно место на мапи електрохемијских догађаја током низа година. Припадници Београдске школе електрохемије су скоро редовно били најбројнији учесници и са највећим бројем саопштења. Већина их је одржана у Дубровнику, али и на Охриду, у Бечићима и Ровињу, а последњи (дванаести по реду) који је окупио све електрохемичаре бивше државе, одржан је у јуну 1991. на Игману. Након распада Југославије, традицију скупова под истим именом, настављају електрохемичари Савезне Републике Југославије, несразмерно скромније и по броју учесника и по квалитету, да би последњи био одржан у јуну 2003. године под именом XVI симпозијум о електрохемији Србије и Црне Горе, са свега двадесетак учесника.

Нешто касније, као резултат истих трендова, 1989. године се оснива и Друштво физикохемичара Србије – ДФС, које од почетка значајан део активности посвећује електрохемији, што је 2000. године довело да формирања Електрохемијске секције тог друштва. Сходно тематикама којима се чланови те секције Друштва највише баве, од 2014. године ДФС као сателитски догађај своје међународне конференције *Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry* организује *Meeting on Materials Science for Energy Related Applications*, све угледнији међународни скуп који окупља претежно електрохемичаре, углавном из региона. Ове, 2020. године, 15. конференцију пратиће

that didn't visit Belgrade and that passed on the opportunity to exchange their experiences with professors Despić and Dražić and their associates.

The intensive development of electrochemistry in Belgrade resulted in the establishment of Electrochemical Division at the Serbian Chemical Society in 1968. Since its foundation, it has been one of the most active and the most organised section of the Society. Bearing in mind that in the 1960s, centres of electrochemistry also developed in other university centres in Yugoslavia, albeit not as great nor strong, the Section was the initiator of establishing Yugoslav Symposium on Electrochemistry. The first was held in Belgrade in 1968, and then, in the following years, the symposiums became a place for presentation of the latest results, discussions and making agreements on joint research and initiatives. The symposiums' guests and plenary lecturers were many of the previously mentioned names from the global electrochemical community and the Symposium held an important place in the annual calendar of electrochemical events for many years. Members of the Belgrade School of Electrochemistry were almost regularly the most numerous participants with the greatest number of presentations. Most of the symposia were held in Dubrovnik, but also at Ohrid Lake, in Bečići and Rovinj, while the last one (the twelfth in total), which gathered all the electrochemists in the former state, was held in June 1991 at Igman. After the break-up of Yugoslavia, the tradition of these gatherings under the same name, was continued by electrochemists from the Federal Republic of Yugoslavia, in an unproportionally smaller scope by both the number of participants and the quality, and the last one was held in June 2003 under the name of 14th Symposium of Electrochemistry of Serbia and Montenegro, with only about 20 participants.

A little later, as a result of the same trends, in 1989, Serbian Society of Physical Chemists – DFS, was established, which, since the inception, dedicated a large part of its activities to electrochemistry, which in 2000 led to the formation of Section for Electrochemistry. According to the themes that the members of the Section were most interested in, since 2014, as a satellite event of its international conference *Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, DFS has been organising *Meeting on Materials Science for Energy Related Applications*, an increasingly respected international conference that gathers mostly electrochemists, largely from the region. In 2020, the 15th Conference will be followed by the fourth meeting on materials in the field of energy.

Since electrochemistry at the Department for Physical

и четврти састанак о материјалима у области енергије.

Пошто је електрохемија на студијској групи Физичка Хемија на тадашњем Природно-математичком факултету проучавана у склопу бројних комплементарних предмета као што су математика, физика, хемијска термодинамика, атомистика, хемијска кинетика, атомска и молекулска спектрохемија, нагласак је био на њеној фундаменталној страни у корелацији са поменутиим комплементарним предметима – изучавању транспорта јона у електролитима, теорији механизма формирања двојног електричног слоја, термодинамичком аспекту електромоторне силе и кинетичком аспекту реакција на граници метал/електролит. Проблем је у почетку био у неадекватној и скромној опреми. Тек од седамдесетих година се набавља тада савремена електрохемијска инструментација, која је 1987. допуњена још савременијом. И поред тога, захваљујући повољном окружењу за фундаментална истраживања, истраживачи са ПМФ-а су у области електрохемије успевали да прате савремене трендове у развоју електрохемије. Тако су седамдесетих година почела истраживања растопа соли, повезана са њиховим значајем у добијању алкалних и тешко топљивих стратегијски важних метала. Пар година касније, уведена су испитивања чврстих електролита, у вези са тада актуелним проналаском суперјонских проводника на бази високопокретних јона кроз чврсту фазу, и на њима заснованих дуговечних литијумских батерија за пејсмејкере. У време комерцијализације метал-хидридних батерија, осамдесетих година су започела и истраживања термодинамике и кинетике хидрирања метала и легура, а почетком новог миленијума и проучавања проводљивости апротичних електролитичких раствора и кинетике интеркалационих реакција, у вези са тада актуелном комерцијализацијом литијум-јон батерија са органским електролитичким растварачима. Касније се та истраживања поред литијумових шире и на друге јоне, алкалних и земноалкалних елемената, не само у апротичним него и у воденим растворима. Паралелно са овим, истраживани су и материјали каталитички активни за реакције кисеоничне и водоничне електроде у воденим растворима, актуелним због перспективе да водонично-ваздушна енергетика конкурише фосилним горивима у области саобраћаја. Посебан допринос је постигнут у развоју карбонизованих полианилина допираних хетероатомима, високе електрокаталитичке активности и високог капацитета двојног електричног слоја. У последњих десет година испитивања поја-

Chemistry of the Faculty of Natural and Mathematical Sciences has been studied as part of numerous complicated subjects, such as mathematics, physics, chemical thermodynamics, atomistics, chemical kinetics, atomic and molecular spectral chemistry, the emphasis was on its fundamental side in correlation with the previously mentioned complementary subjects – study of transport of ions in electrolytes, theory of double electrical layer formation, thermodynamic aspect of electromotive force and kinetic aspect of reaction at the metal/electrolyte interface. The issue at first was inadequate and modest equipment. It wasn't until 1970s that the procurement of at the time modern electrochemical instrumentation began, which was supplemented by even more modern one in 1987. But despite that, thanks to the favourable surroundings for fundamental research, the researchers from PMF have managed to keep up with the modern trends in the development of electrochemistry. That is how in the 1970s, they began studying salt dissolution with its importance for production of alkaline and hard-to-melt strategically important metals. A few years later, they introduced study of solid electrolytes, in relation to at the time topical discovery of superionic conductors based on highly movable ions through a solid phase, and long-term lithium batteries for pacemakers that were based on them. At the time of commercialisation of metal-hybrid batteries, in the 1980s, they also began research of thermodynamics and kinetics of metal and alloy hydration, and at the start of the new millennium, also the study of conductivity of aprotic electrolyte solutions and kinetics of intercalation reactions, in relation to at the time topical commercialisation of Li-ion batteries with organic electrolyte solvents. Later, the same research has expanded to other ions, besides lithium, of alkaline and non-alkaline earth elements, not just in aprotic but in aqueous solutions as well. In parallel, catalytically active materials for reactions of oxygen and hydrogen electrode in aqueous solutions were also studied, because of the possibility for the hydrogen-air energetics to compete with the fossil fuels in the field of transportation. A special contribution has been achieved in the development of carbonised polyanilines of doped heteroatoms, of high electrocatalytic activity and high capacity of double electrochemical layer. In the last ten years, research into phenomena on the metal/electrolyte Interface have also been performed using theoretical DFT method.

ва на граници метал/електролит врше се и теоријском ДФТ методом.

Иако је оријентација била првенствено на фундаментална истраживања, са Факултета за физичку хемију потекло је неколико практичних решења, као што су усавршавање технологије производње танталових кондензатора или технологија синтезе алкалних јодата за противградни реагенс, али и низ регистрованих патената који чекају практичну примену.

Нажалост, несрећни догађаји деведесетих и одсуство услова за квалитетан научно-истраживачки рад успорили су развој електрохемије у Београду, али не и Београдске школе електрохемије. Склањајући се од недаћа у својој земљи, у потрази за бољим могућностима за истраживања и сигурнијом егзистенцијом, велики број ученика професора Деспића, Дражића и Шушића крајем осамдесетих и током деведесетих, па и након тога, одлази из земље и са собом носи знања и достигнућа стечена у Београду. Поменућемо само неколико најпознатијих и најуспешнијих међу њима: Радослав Ацић, Ненад Марковић, Радослав Атанасоски, Никола Анастасијевић, Војислав Стаменковић, Станко Бранковић, Небојша Маринковић, Александар Жерађанин, Тања Видаковић Коч, Срећко Стопић и други. Нико од њих, када се обраћа електрохемијској јавности, не пропушта да истакне да њихова успешна научна каријера и остварени резултати највећим делом почивају на ономе што су научили и достигли у Београду. Величина Београдске школе електрохемије огледа се и у томе што је након више од једне деценије стагнације, скромног присуства у главним токовима новопокренутих истраживања, оскудице, застареле опреме, са почетком новог миленијума почела да изнедрава нову генерацију успешних научника.

Иако само име Београдске школе електрохемије више није толико препознатљиво, наследници оснивача враћају њен углед у свету, интензивно настављају истраживања у традиционалним, али и освајају нове области електрохемије, обнављају старе и остварују нове контакте и сарађују са колегама у свету. Показатељ тих напора је и установљавање Регионалног електрохемијског скупа, који је настао на традицији некадашњих југословенских симпозијума о електрохемији. На иницијативу групе електрохемичара из Београда, а уз подршку колега из Хрватске, Први регионални симпозијум о електрохемији – Југоисточна Европа, организован је 2008. године у Ровињу, Хрватска. До данас је одржано седам скупова (поред Хрватске, у Србији, Румунији, Словенији, Бугарској и Мађарској), сваки

Although they were mostly oriented towards fundamental research, several practical solutions have originated from the Faculty of Physical Chemistry, such as improvement of technology for production of tantalum capacitors or technology of alkaline iodate synthesis for anti-hail reagents, as well as a series of registered patents that are still awaiting practical application.

Unfortunately, unfortunate events in the 1990s and the lack of conditions for good-quality scientific research have slowed down the development of electrochemistry in Belgrade, but not the Belgrade School of Electrochemistry. Taking refuge from the unfortunes in their own country, in search of better conditions for research and safer existence, great number of professors Despić, Dražić and Šušić's students left the country in the late 1980s and 1990s, and after that as well, and with them carried their knowledge and achievements acquired in Belgrade. We will mention only some of the most successful and famous among them: Radoslav Adžić, Nenad Marković, Radoslav Atanasoski, Nikola Anastasijević, Vojislav Stamenković, Stanko Branković, Nebojša Marinković, Aleksandar Žerađanin, Tanja Vidaković Koch, Srećko Stopić *etc.* None of them, when speaking to the electrochemical public, fails to mention that their successful scientific career and achieved results are largely based on what they have learned and accomplished in Belgrade. The size of the Belgrade School of Electrochemistry can also be seen in the fact that after over a decade of stagnation, modest presence in the main streams of newly launched research, shortages, outdated equipment, at the start of the new millennium, it began producing a new generation of successful scientists.

Although the name Belgrade School of Electrochemistry is not as recognisable anymore, the heirs to the founders are returning its good reputation in the world, intensively continue research in the traditional areas, but also conquer new ones, restore the old and make new contacts and cooperate with their colleagues in the world. An indicator of those efforts is the establishment of Regional Symposium on Electrochemistry, which was created on the tradition of former Yugoslav Symposiums on Electrochemistry. Upon the initiative of a group of electrochemists from Belgrade, with the support of their colleagues from Croatia, the first Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, was organised in 2008 in Rovinj, Croatia. So far, there have been seven symposiums (apart from Croatia, in Serbia, Romania, Slovenia, Bulgaria and Hungary), each time with around 200 participants, and the next, eight, will be held in 2021 in Austria. The best confirmation to the electrochemists in Belgrade that they are on the right track

пут са око 200 учесника, а следећи, осми, биће одржан 2021. године у Аустрији. Најбоља потврда електрохемичарима Београда да су на добром путу је добијање домаћинства 71. годишњег састанка Међународног електрохемијског друштва, од 30. августа до 4. септембра 2020., највећег светског скупа у овој области. Користећи тај велики научни догађај, а у циљу промовисања електрохемијске науке, мотивисања младих да јој се посвете, али и упознавања најшире заједнице са овом науком и њеним достигнућима, 13 научних институција и друштава је 2020. годину прогласило за Годину електрохемије у Србији. Током њеног обележавања предвиђене су многе активности: три циклуса јавних предавања, неколико радионица за ученике и студенте, промоција електрохемије на неколико научних скупова, све до ове изложбе као свеобухватног упознавања са електрохемијом кроз настанак, развој и активности Београдске школе електрохемије.

Од јодометрије до литијум-јонских батерија

Од развијања и унапређивања електроаналитичких метода, пре свега кулометрије, јодометрије, металометрије, перманганометрије, бихроматометрије, индиректне кулометријске титрације вишеконтентних система и других, којима се бавио Панта Тутунџић, области истраживања београдских електрохемичара се временом шире. Крајем педесетих (1957–1959), Александар Деспић током свог боравка код Џона Бокриса почиње да се бави проблемима кинетике електродних процеса, а та тематика, посебно проблеми електрохемијског таложења и растварања метала, остаје једна од најважнијих области по којој је до данашњих дана позната Београдска школа електрохемије. Након Деспића и Драгутин Дражић је провео две године (1959–1961) код професора Бокриса, где је и он имао прилику да се упозна и да сарађује са најеминентнијим електрохемичарима тог времена, између осталих и са Александром Фрумкином. Сарадња и контакти које су тада успоставили Деспић и Дражић настављени су деценијама, све до данас, и вероватно су баш они омогућили да се електрохемија у Београду уздигне до планетарно препознатљиве Београдске школе електрохемије. Механизам таложења и растварања гвожђа који су заједничким истраживањима 1961. године поставили Бокрис, Деспић и Дражић, данас по иницијалима аутора познат као БДД механизам (J. O'M. Bockris, D. M. Dražić, A. M. Despić, *Electrochimica Acta*, 4 (1961) 325), први је велики резултат који је нај-

is the fact that they were chosen to be the hosts of the 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, from August 30 to September 4, 2020, the largest global gathering in this field. Using that great scientific event and with the aim of promoting electrochemical science, motivating the young and also getting the wider community to get acquainted with this science and its achievements, 13 scientific institutions and societies have declared this year, 2020, the Year of Electrochemistry in Serbia. The celebration shall include numerous activities: 3 cycles of public lectures, several workshops for pupils and students, promotion of electrochemistry in several scientific conventions, as well as this exhibition as a comprehensive introduction to electrochemistry through the establishment, development and activities of the Belgrade School of Electrochemistry.

From Iodometry to Lithium-Ion Batteries

From development and improvement of electroanalytical methods, first of all, coulometry, iodometry, metallometry, permanganometry, bichromatometry, indirect coulometric titration of multicomponent system, etc., which were the focus of Panta Tutundžić's work, the Belgrade electrochemists' area of research has expanded over time. In late 1950s (1957–1959), during his stay with John Bockris, Aleksandar Despić began working on the problems of kinetics of electrode processes, and that subject, especially the issues of electrochemical deposition and dissolution of metal, remained one of the most important areas that Belgrade School of Electrochemistry has been known for. After Despić, Dragutin Dražić also spent two years (1959–1961) with professor Bockris, where he also had the opportunity to meet and collaborate with the most distinguished electrochemists of that time, including also Alexander Frumkin. Collaboration and contacts that were then established by Despić and Dražić have continued for decades, until today, and it is quite likely that it was them that enabled electrochemistry in Belgrade to rise up to planetary recognisable Belgrade School of Electrochemistry. Mechanism of deposition and dissolution of iron, which was established in 1961 in a joint research by Bockris, Despić and Dražić, today known after the initials of its authors as BDD mechanism (J. O'M. Bockris, D. M. Dražić, A. M. Despić, *Electrochimica Acta*, 4 (1961) 325), was the first great result that announced the creation of Belgrade School of Electrochemistry. Over the past 60 years, dozens of researchers worked and are still working on the study of electrochemical deposition and dissolution of metals,

вио настанак Београдске школе електрохемије. Током протеклих 60 година, на десетине истраживача бавило се и бави се проучавањем електрохемијског таложења и растварања метала, легура и композитних (вишеслојних) материјала, таложењем прахова метала и легура и разноврсних катализатора за индустријску електролизу, укључујући и истраживања механизма различитих облика корозије и развијање поступака заштите од корозије. Међу бројним достигнућима у овој области истичемо неколико:

Још док су компјутери заузимали читаве собе, начињен је програм којим је могуће генерисати све могуће путеве којима може да се одигра једна (електро)хемијска реакција. Показало се да је код неких реакција, на пример при редукцији кисеоника, број могућих путева огроман и да могу постојати бројни нови, које ни машта истраживача до тада није могла да претпостави.

Велика група истраживача Београдске школе бави се деценијама, све до данас, проблемима електрокрис- тализације метала, односно морфологије металних депозита који из тога проистичу. Посебно се проучава појава дендритичног раста, а резултат је теорија која показује да је он условљен односом између активацио- не и транспортне контроле процеса разелектрисања јона. Дат је и допринос познавању процеса нуклеације металних зрна на несродној подлози, а експеримен- тално је потврђено постојање зоне искључења око већ формираног нуклеуса у којој не може да дође до нове нуклеације, као и постојања нуклеационих прстенова који се шире око растућег кристала.

Као резултат проучавања електрохемијских особина различитих легура и начина њиховог добијања катод- ним таложењем, пронађена је и изванредна метода одређивања фазног састава легура, једноставнија и бржа од свих дотле познатих. У питању је метода анод- не линеарне промене потенцијала, чији су одговори као отисак прста, карактеристични за сваку легуру, а дају и квалитативне и квантитативне податке о фаза- ма из којих се легура састоји.

На бази ових фундаменталних истраживања развије- ни су и у пракси примењени многобројни поступци, из- грађени погони, пријављени и реализовани патенти.

Ништа мање значајна и за Београдску школу електро- хемије препознатљива није ни област електрокатали- зе, проучавање и развој нових електрокаталитичких материјала за најразличитије намене. Иако се елек- трокатализа у Београду проучавала још од педесе-

alloys and composite (multi-layered) materials, deposi- tion of metal and alloy powder, and various catalysers for industrial electrolysis, including research of mechanisms of various forms of corrosion and development of corro- sion protection. Among the numerous achievements in this area, we will mention a few:

At the time when computers were still taking up entire rooms, a program has been created that made it possi- ble to generate all possible ways in which a certain (elec- tro)chemical reaction can take place. It turned out that in some reactions, for example in oxygen reduction, the number of possible pathways is enormous and that there can be countless others, which researchers at the time couldn't even dream of.

For decades, a large group of researchers from the Bel- grade School of Electrochemistry has been working on problems of metal electrocrystallisation, *i.e.* morphology of metal deposits that stem from it. The phenomenon of dendric growth has been especially researched and the result was a theory that shows that it is conditioned by the relationship between activation and transport control of the ion discharge process. A contribution was also given to the knowledge about the process of metal grain nucle- ation on an unrelated surface, while the existence of ex- clusion zone around the already formed nucleus where no new nucleation may occur has been experimentally prov- en, as well as the existence of nucleation rings that spread around the growing crystal.

As a result of the research on electrochemical qualities of various alloys and techniques for obtaining them by cath- ode deposition, an excellent method for determination of phase composition of alloys has also been discovered, which is simpler and faster than all the others that were previously known. The method in question is the method of anodic linear sweep voltammetry (ALS), whose an- swers are like fingerprints, characteristic for each alloy, and which also give qualitative and quantitative data on the phases of the alloy.

Based on these fundamental research, numerous proce- dures have been developed and practically applied, facil- ities have been constructed and patents were registered and realised.

Equally important and for the Belgrade School of Elec- trochemistry recognisable is the area of electrocatalysis, study and development of new electrocatalytic materials for various purposes. Although electrocatalysis has been studied in Belgrade since the 1950s, in early 1980s, with the discovery of selectivity of the noble metal monocrys-

тих година двадесетог века, раних осамдесетих, са открићем селективности каталитичке активности монокристала племенитих метала у функцији кристалографске оријентације, започињу интензивна истраживања употребе племенитих метала, различитих легура и угљеничних композита, као катализатора за нискотемпературне горивне ћелије, суперкондензаторе, литијум-јонске батерије, али и многе друге електрохемијске процесе. У фокусу тих истраживања били су процеси катодне редукције водоничних јона и кисеоника, као и оксидације органских молекула који су потенцијална горива у галванским горивним спрегима. Посебан допринос учињен је истраживањем каталитичког деловања добро дефинисаних кристалних равни. Развијена је техника којом су монокристали платине и злата били тако сечени да на њиховој површини раствору буду изложене различите, било нискоиндексне или равни са вишим индексима, које представљају разне односе равних површина и степеница. Показане су значајне разлике у каталитичком деловању таквих површина на електрохемијске реакције. Посебна пажња је посвећена разумевању површинских процеса на граници фаза метал-раствора. Користећи различите *ex situ* (AES, LEED, UPS, XPS) и *in situ* (SXS, STM / AFM) површински осетљиве технике у комбинацији са вибрационом спектроскопијом (FTIR, ATR) и класичним електрохемијским методама, успостављене су релације између микроскопске атомске (електронске) структуре монокристалних површина и макроскопске кинетичке брзине електрохемијских и/или хемијских реакција. То је омогућило да се разуме деловање металних наночестица у системима за конверзију и складиштења енергије, уз установљавање односа између брзине реакције, селективности и стабилности и карактеристичних димензија металних катализатора. Када је почетком деведесетих година добар део тима отишао у Сједињене Америчке Државе, центар ових истраживања се пренео преко океана, али и након тога, мада у све скромнијим условима, и у Београду се наставља са овим истраживањима уз континуалну, некад интензивнију, а некад скромнију сарадњу са колегама у Америци. И данас је значајна група истраживача у Београду посвећена овим темама, а стасала је и нова генерација млађих која је на путу да врати углед који је Београд имао на овом пољу.

Можда један од најоригиналнијих практичних резултата Београдске школе електрохемије је креирање примарног хемијског извора струје или акумулатора електричне енергије са механичким пуњењем, коришћењем система алуминијум-ваздух са неу-

tal catalytic activity in the function of crystallographic orientation, intensive research into the application of noble metals, various alloys and carbon based composites, as catalysts for low-temperature fuel cells, superconductors, lithium-ion batteries, as well as numerous other processes, began. The focus of this research were the processes of cathodic reduction of hydrogen ions and oxygen, as well as oxidation of organic molecules that represent potential fuels in galvanic fuel cells. A special contribution has been given by the study of catalytic activity of well-defined crystal planes. A technique has been developed for cutting of platinum and gold monocrystals so that on their different surface, both low-index and high-index planes, are exposed to the solution, which represents various relations of flat surfaces and steps. Significant differences in catalytic activity of such surfaces on electrochemical reactions have been demonstrated. Special attention was given to understanding of surface processes on the metal-solution interface. Using various *ex situ* (AES, LEED, UPS, XPS) and *in situ* (SXS, STM / AFM) surface sensitive techniques in combination with vibrational spectroscopy (FTIR, ATR) and classic electrochemical methods, relations have been established between the microscopic atomic (electron) structure of monocrystal surfaces and the macroscopic kinetic rate of electrochemical and/or chemical reactions. This led to understanding of the activity of metal nanoparticles in energy conversion and storage systems, by establishing relations between the reaction rate, selectivity and stability and characteristic dimensions of metal catalysts. When in early 1990s, a large part of the team left for USA, centre of this research moved across the ocean, but even then, in increasingly more modest conditions, this research has continued in Belgrade, with continuous and interchangeably intense and modest cooperation with the colleagues in the USA. Still today, there is a significant group of researchers in Belgrade who are dedicated to these topics and a new generation of scientists has come of age which is on its way to return the good reputation that Belgrade once had in this field.

Perhaps one of the most original practical results of the Belgrade School of Electrochemistry is creation of a primary chemical source of electricity or an electric accumulator with mechanical loading, using aluminium-air system with neutral aqueous solution of sodium-chloride as electrolyte. Under the management of professor Despić, for the first time in the world, high energy potential of a low-alloy electroactive aluminium was used in combination with oxygen from air as oxidant and a solution of table salt as a source of electric energy of high specific capacity. That is how they have created **Metal Candle**, ecologically impec-

тралним воденим раствором натријум-хлорида као електролитом. Под руководством професора Деспића, први пут у свету високи енергетски потенцијал нисколегираног електроактивног алуминијума искоришћен је у комбинацији са ваздушним кисеоником као оксидансом и раствором обичне кухињске соли за извор електричне енергије великог специфичног капацитета. Тако је настала **Метална свећа**, еколошки беспрекоран хемијски извор струје јер су производи његове евентуалне дезинтеграције алуминијум-оксид и слана вода. Довољни су чаша воде и мало соли да током многих сати даје добро осветљење кад год то затреба. Први прототип је израђен и патентиран још крајем осамдесетих година, али проблеми корозије колектора, хидрофобности ваздушне електроде са стране ваздуха и стварања гела алуминијум-хидроксида спречили су њену комерцијализацију. Иако су истраживања на превазилажењу недостатака трајала годинама, а крајем прошлог миленијума написан је и опсежан пројекат усвајања поступка за њену комерцијалну производњу, до прихватљивог решења никада није дошло. Пројекат није реализован, за шта постоје многи разлози, али да су метал/ваздух батерије перспективан извор енергије показују и многа актуелна истраживања и веровање да су оне један од кандидата за покретање електричних возила.

Једно од значајнијих достигнућа у практичној примени знања и резултата основних истраживања је област хлор-алкалне електролизе. Почетком седамдесетих година двадесетог века група истраживача је започела истраживања развоја каталитичких превлака на бази племенитих метала, пре свега рутенијума, на титану, као електрода у производњи хлора и хлората. Резултат тих истраживања је био развој поступка израде и репарације те врсте анода, којима су током скоро две деценије снабдевана сва постројења хлор-алкалне електролизе у тадашњој Југославији. Поред развоја анода, истраживачки тим је био и иницијатор оснивања Бироа за хлор, стручног удружења које је за задатак имало решавање свих, а не само технолошких и развојних захтева произвођача хлора. Између осталог, оно је покретало пројекте усавршавања и реконструкција технолошких поступака и увођења нове, мембранске технологије у производњу. Један од резултата тих истраживања је и развој високо аутоматизоване технологије дезинфекције воде, која је комерцијализована у постројења под називом *Хлороген*. Прво постројење је произведено 1996. у предузећу Сигма, Кула, а данас се израђује више од десет модела различитих капацитета, за различите намене – од стационарних, преко контејнерских, до преносних.

cable chemical electricity source, because the products of its potential disintegration are aluminium-oxide and saline water. All it takes is a glass of water and a little bit of table salt to get a lot of hours of good lighting whenever it is necessary. The first prototype was made and patented in the early 1980s, but the problems with collector corrosion and hydrophobicity of the air electrode on the side of air, as well as generation of aluminium-hydroxide gel, prevented its commercialisation. Although the research on overcoming its shortcomings lasted for years and by the end of the last millennium, a comprehensive project for establishment of the procedure for commercial production was produced, an acceptable solution was never reached. The project was never realised for numerous reasons, but the fact that metal/air batteries are a good potential source of energy is also being demonstrated by numerous current studies and belief that they are one of the candidates for powering electrical vehicles.

One of the more important achievements in the practical application of knowledge and results of the basic research is the field of chlorine-alkaline electrolysis. In early 1970s, a group of researchers began studying development of catalytic coatings based on noble metals, first of all ruthenium, on titanium, as electrodes in the production of chlorine and chlorates. The result of these studies was the development of construction and reparation procedure for this type of anodes, which have been supplied for almost two decades to all facilities for chlorine-alkaline electrolysis in Yugoslavia. Apart from the development of anodes, the research team also had a task to resolve all, not just technical and technological, demands of the chlorine manufacturers. Among other things, it drove the projects of improvement and reconstruction of technological procedures and introduction of new membrane technology in production. One of the results of this research was also the development of highly automatized water disinfection technique, which has been commercialised in the so-called *Hlorogen* facilities. The first facility was produced in 1996 at the Sigma Company, Kula, and today more than ten different models with various capacities are being produced for various purposes – from stationary, containers to mobile.

Временом се поље истраживања шири и на друге примене активних превлака на титану за различите електрохемијске процесе (пречишћавање отпадних вода, хромирање, производња белих лимова, рафинација бакра и др), али и на друге примене оксида племенитих и прелазних метала које њихове особине омогућавају: композитни материјали за конверзију и складиштење енергије, носачи катализатора. Још од почетка осамдесетих година, па све до данас, са ширењем области истраживања увећава се и број истраживача који се њима бави.

Да је Београд имао угледно место у свету електрохемије потврђује податак да су и поред скромних могућности, пре свега финансијских, у њега током последњих 60 година долазили многи научници на усавршавање и рад. Кад год се указала прилика, кроз разне видове сарадње и међународних пројеката, на десетине, пре свега младих научника, долазило је у Београдску школу електрохемије да обогати знања, усаврши се или учествује у реализацији значајних истраживања. То су најчешће били студенти на размени или на докторским и постдокторским студијама (из Русије, Холандије, Финске, Марока, Белорусије, Алжира, Кине и др), али и искусни истраживачи. Од свих њих споменућемо само неколицину, који су у Београд долазили као већ признати и познати научници: Борис Данијел Кахан, Кејс Вестерн Резерв Универзитет, САД; И. Сабо, Мађарска академија наука; Чен Шех Хао, Универзитет Шандонг, Јинан, Кина; Никола Батина, професор на Универсидад Аутонома Метрополитана-Истапалпа у Мексику; Питер Феги, данас руководилац пројекта у Министарству енергије (DOE) у Вашингтону, САД; Анжеј Ковал, Институт за катализу и површинску хемију, Пољска академија наука.

Много би времена и простора било потребно да се само прикажу, сем већ наведених, сва остала најважнија достигнућа Београдске школе електрохемије, а још више да се наведу доприноси свих појединаца који чине ту школу. Поред тога, ретки су они који су свој допринос дали само у једној области, јер као и свака, и електрохемија залазе у биологију, медицину, науку о материјалима, екологију, физику, са којом је одувек била у нераскидивој вези, теоријску хемију, фармацију и друге. Зато су на крају овог кратког приказа само набројане области којима су се бавили и још увек се баве истраживачи Београдске школе електрохемије, а иза тога су дата и имена људи који чине ту школу, без обзира у којој су области оставили свој траг. Скоро сигурно неко име недостаје јер су преко

Over time, the field of research has expanded to other applications of active coatings on titanium for various electrochemical processes (waste water treatment, chrome plating, production of sheet metal, copper refining, *etc.*), but also to other applications of oxides of noble and transition metals enabled by their properties: composite materials for energy conversion and storage, catalyst supports. Starting from the early 1980s, the expansion of the area of research has also led to the increase of the number of researches.

Belgrade's respected place on the map of the electrochemical world is also confirmed by the fact that despite modest capabilities, first of all financial, for the past 60 years, it has been the place that many scientists have come to for improvement and work. Whenever there was a chance, through various types of collaboration and international projects, dozens, first of all, young scientists, have come to Belgrade School of Electrochemistry to expand their knowledge, perfect their skills or participate in the realisation of important research. They were most often exchange students on PhD or postdoctoral studies (from Russia, Netherlands, Finland, Morocco, Belarus, Algeria, China, *etc.*), but there were experiences researchers as well. Among them, we shall mention only a few, which came to Belgrade as already distinguished and famous scientists: Boris Daniel Cahan, Case Western Reserve University, USA; I. Sabo, Hungarian Academy of Sciences; Chen Shen Hao, Shandong University, Jinan, China; Nikola Batina, professor at the *Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa* in Mexico; Peter Faguy, today, a program manager at the Department of Energy in Washington DC, USA; Andrzej Kowal, Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Science.

It would take a long time and a lot of space to present, apart from the ones already mentioned, all the other most important achievements of the Belgrade School of Electrochemistry, and even more to state the contributions of all the individuals that make up the School. Besides, those who have given their contributions in just one area are rare, since like all others, electrochemistry is also becoming an increasingly multidisciplinary science. Thus, electrochemical research permeates biology, medicine, environmental protection, materials science; it has always had unbreakable ties with physics, theoretical chemistry, pharmacy, *etc.* Therefore, at the end of this short review, we will mention only the areas that the researchers from the Belgrade School of Electrochemistry have worked and are still working on, and after that, we have provided names of the people that make up the School, no matter in

пола века постојања Школе и велики број истраживача онемогућили аутору текста да сазна имена свих њих.

Области основних и примењених истраживања Београдске школе електрохемије:

- Кинетика електродних процеса
- Електрохемијско таложење и растварања метала и легура и њихових прахова
- Корозија и заштита од корозије
- Галванотехника и превлаке – заштитне, функционалне, декоративне
- Електрокатализа – развој катализатора и носача катализатора
- Наука о материјалима
- Конверзија и складиштење енергије – батерије, горивни спреглови, суперкондензатори, хибридни извори енергије
- Угљенични материјали и композити на бази угљеника
- Хлор-алкална електролиза
- Електроаналитика
- Електрохемијски сензори
- Електрохемија у медицини – биокompatibilни материјали за импланте и лечење, електрохемијске методе дијагностике
- Електрохемијско инжењерство
- Електрометалургија
- Рециклирање рудног отпада и флотацијских јаловишта
- Пречишћавање отпадних вода

Београдску школу електрохемије чине (по приближном хронолошком реду)*:

Панта Тутунџић, Александар Деспић, Драгутин Дражић, Миленко Шушић, Паула Путанов, Сретен Младеновић, Иван Дорословачки, Нада Јаковљевић-Халаи, Александар Дамјановић, Вера Дражић, Озра Татић-Јањић, Данка Јовановић, Спасоје Ђорђевић, Десанка Сузњевећ, Драгица Минић, Момир Јовановић, Драгица Овцин, Дарко Шепа, Милан Војиновић, Петар Ракин, Игор Кадича, Гордана Савић Маглић, Константин Попов, Светомир Хаџи-Јорданов, Радослав Атанасоски, Радослав Аџић, Милан Јакшић, Бранислав Николић, Амалија Трипковић, Иван Јустинијановић, Ненад Томов, Љиљана Врачар, Звонко Станковић, Јован Јовићевић, Велизар Станковић, Љиљана Атанасоска, Миодраг Максимовић, Радојка Шимпрага, Лука

what area they have left their mark. It is almost certain that there are some names missing, because half a century of the School's existence and a large number of researchers have made it impossible for the author to learn all of them.

Areas of main and applied research by the Belgrade School of Electrochemistry:

- Kinetics of electrode processes
- Electrochemical deposition and dissolution of metals and alloys and their powders
- Corrosion and corrosion protection
- Electroplating and coatings – protective, functional, decorative
- Electrocatalysis – development of catalysts and catalyst support
- Materials science
- Conversion and storage of energy – batteries, fuel cells, supercapacitors, hybrid energy sources
- Carbonaceous materials and composites based on carbon
- Chlorine-alkaline electrolysis
- Electroanalytics
- Electrochemical sensors
- Electrochemistry in medicine – biocompatible materials for implants and treatment, electrochemical diagnostic methods
- Electrochemical engineering
- Electrometallurgy
- Recycling of mining waste and flotation tailing dumps
- Waste water treatment

Belgrade School of Electrochemistry consists of (in an approximate chronological order)*:¹

Panta Tutundžić, Aleksandar Despić, Dragutin Dražić, Milenko Šušić, Paula Putanov, Sreten Mladenović, Ivan Doroslovački, Nada Jakovljević-Halai, Aleksandar Damjanović, Vera Dražić, Ozra Tatić-Janjić, Danka Jovanović, Spasoje Đorđević, Desanka Sužnjević, Dragica Minić, Momir Jovanović, Dragica Ovcin, Darko Šepa, Milan Vojinović, Petar Rakin, Igor Kadija, Gordana Savić Maglić, Konstantin Popov, Svetomir Hadži-Jordanov, Radoslav Atanasoski, Radoslav Adžić, Milan Jakšić, Branislav Nikolić, Amalija Tripković, Ivan Justinijanović, Nenad Tomov, Ljiljana Vračar, Zvonko Stanković, Jovan Jovićević, Velizar Stanković, Ljiljana Atanasoska, Miodrag Maksimović, Radojka Šimpraga, Luka Bjelica, Vukadin Leovac, Ljiljana Jovanović, Tatjana Rakić, Milan Čekerevac, Aleksandar Đorđević, Dušan Keča, Strahinja Zečević, Predrag Despotov, Slavko Mentus, Ned-

* Бар неколико име недостаје. И поред напора аутора да од колега и пријатеља сазна што више имена, скоро сигурно неко је пропуштено.

* At least a few names are missing. Despite the author's efforts to learn as many names as possible from his colleagues and friends, some were almost certainly omitted.

Бјелица, Вукадин Леовац, Љиљана Јовановић, Татјана Ракић, Милан Чекеревац, Александар Ђорђевић, Душан Кеча, Страхинја Зечевић, Предраг Деспотов, Славко Ментус, Недељко Крстајић, Анка Воркапић, Мирослав Спасојевић, Часлав Лачњевац, Тома Гроздић, Вјекослав Накић, Раде Станковић, Катарина Јеремић, Милорад Атанацковић, В. Јованчићевић, Лазар Воркапић, Мирјана Рајчић-Вујасиновић, Ненад Марковић, Никола Анастасијевић, Гордана Аџић, Владимир Јовић, Борка Јовић, Милка Аврамов Ивић, Стојан Ђокић, Владислава Јовановић, Ксенија Поповић, Миомир Павловић, Љубица Павловић, Ведрана Мариновић, Милован Пуреновић, Љиљана Гајић Крстајић, Зоран Стевић, Јован Попић, Велиша Вешовић, Небојша Маринковић, Весна Мишковић Станковић, Томислав Тришовић, Раде Стевановић, Јасмина Стевановић, Светлана Штрбац, Александар Декански, Зоран Миневски, Никола Цвјетићанин, Љиљана Миневски, Снежана Гојковић, Бранимир Југовић, Биљана Бобић, Бранимир Гргур, Милица Гвозденовић, Боре Јегдић, Војислав Стаменковић, Јелена Бајат, Станко Бранковић, Раденка Марић, Миомир Вукмировић, Владимир Панић, Тања Видаковић Кош, Небојша Николић, Јелена Ловић, Берислав Близанац, Маја Обрадовић, Срећко Стопић, Сања Стевановић, Весна Грекуловић, Биљана Шљукић Паунковић, Невенка Елезовић, Горан Влајнић, Биљана Бабић, Милица Марчета Канински, Ивана Стојковић-Симатовић, Игор Пашти, Урош Лачњевац, Владимир Трипковић, Немања Гаврилов, Весна Цветковић, Душан Трипковић, Владимир Николић, Гвозден Тасић, Наташа Вукићевић, Сања Ераковић, Милица Вујковић, Марија Михаиловић, Милутин Смиљанић, Ивана Перовић, Ана Јанковић, Гаврило Шекуларац, Милица Кошевић, Бранка Петковић, Ирина Срејовић, Мила Крстајић Пајић, Мирослав Павловић, Бојана Радојковић, Ана Доброта, Ивана Јевремовић, Катарина Нешовић.

Др Александар Декански, научни саветник

Центар за електрохемију
НУ Институт за хемију, технологију и металургију
Универзитета у Београду

eljko Krstajić, Anka Vorkapić, Miroslav Spasojević, Časlav Lačnjevac, Toma Grozdić, Vjekoslav Nakić, Rade Stanković, Katarina Jeremić, Milorad Atanacković, V. Jovančićević, Lazar Vorkapić, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Nenad Marković, Nikola Anastasijević, Gordana Adžić, Vladimir Jović, Borka Jović, Milka Avramov Ivić, Stojan Đokić, Vladislava Jovanović, Ksenija Popović, Miomir Pavlović, Ljubica Pavlović, Vedrana Marinović, Milovan Purenović, Ljiljana Gajić Krstajić, Zoran Stević, Jovan Popić, Veliša Vešović, Nebojša Marinković, Vesna Mišković Stanković, Tomislav Trišović, Rade Stevanović, Jasmina Stevanović, Svetlana Štrbac, Aleksandar Dekanski, Zoran Minevski, Nikola Cvjetičanin, Ljiljana Minevski, Snežana Gojković, Branimir Jugović, Biljana Bobić, Branimir Grgur, Milica Gvozdenović, Bore Jegdić, Vojislav Stamenković, Jelena Bajat, Stanko Branković, Radenka Marić, Miomir Vukmirović, Vladimir Panić, Tanja Vidaković Koch, Nebojša Nikolić, Jelena Lović, Berislav Blizanac, Maja Obradović, Srećko Stopić, Sanja Stevanović, Vesna Grekulović, Biljana Šljukić Paunković, Nevenka Elezović, Goran Vlajnić, Biljana Babić, Milica Marčeta Kaninski, Ivana Stojković-Simatović, Igor Pašti, Uroš Lačnjevac, Vladimir Tripković, Nemanja Gavrilov, Vesna Cvjetković, Dušan Tripković, Vladimir Nikolić, Gvozden Tasić, Nataša Vukićević, Sanja Eraković, Milica Vujković, Marija Mihailović, Milutin Smiljanić, Ivana Perović, Ana Janković, Gavriilo Šekularac, Milica Košević, Branka Petković, Irina Srejović, Mila Krstajić Pajić, Miroslav Pavlović, Bojana Radojković, Ana Dobrota, Ivana Jevremović, Katarina Nešović.

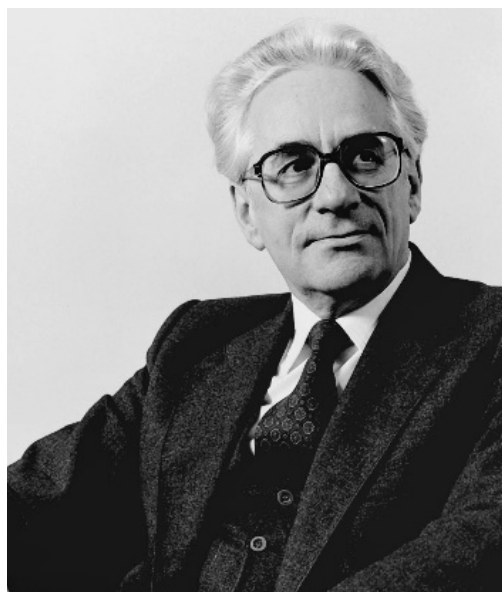
Full Research Prof. Aleksandar Dekanski

Department of Electrochemistry
Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy
University of Belgrade

Академик Александар Деспић

Academician Aleksandar Despić

1927–2005



Александар Деспић је један од најзначајнијих српских научника друге половине 20. века и вероватно најзначајнији електрохемичар средње и југоисточне Европе тог времена. Најистакнутији је утемељивач Београдске школе електрохемије. У родном Београду је завршио гимназију 1945. и Технолошки факултет 1951. године. Последње две године студија био је демонстратор на Катедри за физичку хемију и електрохемију, код свог професора Панте Тутунџића и стипендиста исте катедре, на којој је 1953. изабран за асистента.

Прекретница у његовој научној каријери вероватно је била стипендија коју је у јесен 1953. добио од Британског савета, за усавршавање код професора Џона Бокриса (John O'Mara Bockris) на Империјалном колеџу науке и технике у Лондону. Међутим, та сарадња је стицајем околности отпочела тек четири године касније и то не у Лондону, већ на Универзитету Пенсилванија у Филаделфији. Пошто је Бокрис примио позив из САД, његов колега Хилс (G. J. Hills) га је примио у свој тим. У Лондону је Деспић 1955. и докторирао на Лондонском Универзитету, а захваљујући Хилсовој препоруци, постао је старији научни сарадник професора Бокриса када је овај стварао свој први истраживачки тим на Универзитету Пенсилванија. Тако се Деспић у јесен 1957. године нашао и центру електрохемијске науке, а током боравка у САД највише времена је посветио проучавањима електрохемијске кинетике, посебно процесима реакција таложења и растварања метала. Временом је Бокрисова лабораторија прерасла у једну од две најугледније на свету, поред лабораторије Александра Наумовича Фрумкина у Москви, а не мали допринос у томе имао је и Александар Деспић.

Након повратка из САД 1959, Деспић наставља рад на Технолошком факултету где убрзо постаје доцент (1959), па ванредни (1964) и редовни (1971) профе-

Aleksandar Despić was one of the most important Serbian scientists in the second half of the 20th century and probably the most important electrochemist in the Central and Eastern Europe of that time. He is the most distinguished founder of the Belgrade School of Electrochemistry. He graduated from high school in his native Belgrade in 1945 and completed his studies at the Faculty of Technology in 1951. The last two years of his studies, he worked as a demonstrator at the Department of Physical Chemistry and Electrochemistry, under his professor Panta Tutundžić and as a scholarship holder at the same Department, in 1953, he was elected assistant.

A turning point in his scientific career was probably the scholarship he received in the autumn of 1953 from the British Council, for improvement under professor John O'Mara Bockris at the Imperial College of Science and Technology in London. However, due to a confluence of circumstances, that cooperation didn't start until four years later, and not in London but at the University of Pennsylvania in Philadelphia. Since Bockris received an invitation from USA, his colleague G. J. Hills took him in his team. In London, Despić received his PhD in 1955 at the London University and thanks to a recommendation by professor Hills, he became a senior scientific associate to professor Bockris when he was putting together his first research team at the University of Pennsylvania. That is how in autumn of 1957, Despić found himself at the centre of electrochemistry, and during his stay in the USA, he devoted most of his time to the studies of electrochemical kinetics, and especially metal deposition and dissolution reaction processes. Over time, Bockris' laboratory became one of the two most distinguished laboratories in the world, next to the laboratory of Alexander Naumovich Frumkin in Moscow, and Aleksandar Despić has also made not small contribution to that.

After returning from the USA in 1959, Despić continued his work at the Faculty of Technology where he soon became an

сор. Током дугог низа године држи наставу из многих предмета на редовним и последипломским студијама, као што су Физичка хемија, Колоидна хемија, Хемијска кинетика, Кинетика електродних процеса и други. Био је ментор 71 дипломског рада, 38 магистарских и 16 докторских дисертација. Са сарадницима Драгутином Дражићем и Озром Татић Јанић написао је изузетан уџбеник *Основи електрохемије*, и данас подједнако актуелан као и пре скоро пола века када је настао. За дописног члана Српске академије наука и уметности (САНУ) изабран је 1965, а за редовног 1976. године. Од 1992. је био члан Европске академије за површинске технологије, дужи низ година био је национални представник у Међународном електрохемијском друштву (*International Society of Electrochemistry – ISE*), а од 1977. до 1979. и његов потпредседник; председник Српског хемијског друштва био је 1973–1977, а 1978. је изабран и за његовог почасног председника. Истраживачки и научни опус Александра Деспића (објавио је 183 научна и 32 стручна рада, (ко)аутор је 18 студија и елабората, 27 патената и 18 уџбеника и монографских публикација), као и допринос научним и стручним организацијама, заиста су импозантни. Међутим, он је остао запамћен и због друштвене и организационе ангажованости, пре свега у сфери науке и промоције науке, али и општих друштвених питања. Споменимо само да је један је од оснивача и директора Центра за електрохемију и Центра за мултидисциплинарне студије. Ипак, најзначајнији допринос на овом пољу је свакако оснивање Музеја науке и технике 1989, чији је први директор био до 1999. године. Почетком осамдесетих година иницирао је и оснивање Фондације за младе таленте.

У тешким временима распада бивше Југославије, својим друштвеним ангажовањем, пре свега кроз САНУ, чији је потпредседник (1981–1994) и председник (1995–1999) био тих година, покушавао је да допринесе проналажењу најцелисходнијих решења у сложеним околностима у којима се држава нашла.

Пред крај живота, брижљиво и савесно, као што је све чинио током живота, побринуо се и за своју оставштину. Тестаментом под називом *Завештање* је raspоделио сву своју имовину – књиге са посветом оставио је библиотеци САНУ, а остале делом библиотеци Универзитета у Бањалуци, а делом школама у Републици Српској; писану оставштину оставио је Архиву САНУ. Завештањем је основао и Задужбину Зорице и Александра Деспића (касније из формалних разлога преименовану у Фонд), са седиштем у Музеју науке и технике, којој је оставио и свој стан и викендицу. Циљ Задужбине је да се помогну откуп предмета, израда макета и реплика, куповина књига, часописа и филмова и све оно што ће допринети популаризацији науке и технике кроз рад Музеја.

assistant professor (1959), associate professor (1964) and full professor (1971). For a long time, he has held classes in numerous subjects for undergraduate and postgraduate students, such as Physical Chemistry, Colloid Chemistry, Chemical Kinetics, Kinetics of Electrode Processes, *etc.* He was a mentor for 71 graduate theses, 38 magistral theses and 16 doctoral theses. With his associates Dragutin Dražić and Ozra Tatić Janić, he wrote an exceptional textbook *Basis of Electrochemistry*, which is still as current as it was almost half a century ago when it was created. He was elected corresponding member of the Serbian Academy of Sciences and Arts in 1965, and a regular member in 1976. From 1992 he was a member of the European Academy for Surface Technologies, for a number of years, a national representative at the International Society of Electrochemistry (ISE), and from 1977 to 1979 its Vice-President; he was the President of Serbian Chemical Society from 1973 to 1977 and in 1978, he was elected its Honorary President. Scientific and research body of work of Aleksandar Despić (he published 183 scientific and 32 professional articles, he is a (co-) author of 18 studies, 27 patents and 18 textbooks and monographies), as well as his entire contribution to the scientific and professional organisations are impressive. However, he is also remembered for his social and organisational engagement, first of all, in the area of science and promotion of science, as well as general social issues. We should just mention that he is one of the founders and directors of the Centre for Electrochemistry and Centre for Multidisciplinary Studies. However, his most significant contribution in this field must be the establishment of the Museum of Science and Technology in 1989, where he served as its first Director until 1999. In early 1980s, he also initiated establishment of the Foundation for Young Talents.

During the hard times of the break-up of Yugoslavia, with his social engagements, most of all through SASA, where he served as the Vice-president (1981–1994) and President (1995–1999) in those years, he strived to contribute to finding the most comprehensive solutions for the complex circumstances in the country.

At the end of his life, carefully and thoroughly, like in everything he did in his life, he took care of his legacy. In his testament titled *Bequest*, he distributed all of his property – his books with dedications he left to the Library of SASA and the rest to the Library of the University of Banjaluka, and partly to the schools in Republika Srpska; his written legacy he bequeathed to the Archive of SASA. With his Bequest, he also established Foundation of Zorica and Aleksandar Despić, with headquarters at the Museum of Science and Technology, to which he also bequeathed his apartment and summerhouse. The aim of the Foundation is to help procurement of objects, production of models and replicas, purchase of books, magazines, films, *etc.*, all of the things that shall contribute to the popularisation of science and technology through the Museum's activities.

Академик Драгутин Дражић

Academician Dragutin Dražić

1930–2008



Заједно са Александром Деспићем, чији је био најближи сарадник и пријатељ, родоначелник је Београдске школе електрохемије. Одмах након што је 1956. године дипломирао на Технолошком факултету у Београду изабран је за асистента на Катедри за физичку хемију и електрохемију истог факултета и на њој провео цео свој радни век. На њој је и докторирао 1965, изабран је за редовног професора 1978, а у два наврата био и њен шеф (1981–1984. и 1987–1995). Након Александра Деспића, и он је провео две године код професора Бокриса (John O'Mara Bockris) на Универзитету Пенсилванија (1959–1961).

На Технолошком, касније Технолошко-металуршком факултету држао је предавања на редовним и последипломским студијама из неколико предмета (Физичка хемија, Корозија, Електрохемијска кинетика, Електрохемијски двојни слој и адсорпција). О његовом едукативном раду више од броја дипломских (44), магистарских (25) и докторских (11) радова који су одбрањени под његовим менторством говоре успешне каријере његових студената.

Од оснивања Одељења (касније Центра) за електрохемију при Институту за хемију, технологију и металургију 1961. године, следећих четрдесет година се у њему бавио научно-истраживачким радом, а средином седамдесетих година био је и његов директор. Најзначајније области његових истраживања су кинетика електроодних процеса, електрохемијски процеси таложења, растварања и корозије и заштите од корозије органским и металним превлакама и електрохемијски извори енергије. Опус радова проистекао из његових истраживања је импозантан: 9 уџбеника и монографских публикација; 193 публикована рада, од чега 135 у међународним часописима;

Together with Aleksandar Despić, which was his closest collaborator and friend, he is the founder of the Belgrade School of Electrochemistry. Right after graduation at the Faculty of Technology in Belgrade in 1956, he was elected assistant at the Department of Physical Chemistry and Electrochemistry at the Faculty, where he spent his entire working life. There, he also defended his PhD thesis in 1965, he was elected full professor in 1978 and on two occasions, he was the Head of the Department (1981–1984 and 1987–1995). After Aleksandar Despić, he also spent two years with professor John O'Mara Bockris at the University of Pennsylvania, from 1956 to 1961.

At the Faculty of Technology, later Faculty of Technology and Metallurgy, he held classes for undergraduate and postgraduate students in several subjects (Physical Chemistry, Corrosion, Electrochemical Kinetics, Electrochemical Double Layer and Adsorption). His work as an educator is best described not by the number of graduate (44), magisterial (25) and doctoral (11) theses defended under his mentorship, but rather the successful careers of his students.

Since the foundation of the Department (later Centre) for Electrochemistry at the Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy in 1961, for the next 40 years, he worked on scientific research and from the mid-1970s, he was the Head of the Department. The most important areas of his research are kinetics of electrode processes, electrochemical processes of deposition, dissolution and corrosion and corrosion protection using organic and inorganic coating and electrochemical energy sources. Body of work that originated from his research is impressive: 9 textbooks and monographies; 193 published articles, of which 135 in international journals; 15 patents; 48 articles published in Proceedings and 226 announcements and

15 патената; 48 радова штампаних у зборницима и 226 саопштења и предавања. Учествовао је у реализацији 9 националних и 5 међународних пројекта, а на 11 је био руководилац.

Професор Дражић је годинама био члан многих међународних удружења и њихових тела. Тако је од 1981. до 1991. године био члан комисије за електрохемију Уније за чисту и примењену хемију (IUPAC), од 1989. до 1999. Радне групе за електрохемијско инжењерство Европске федерације хемијских инжењера (EFCE) а од 1992. до 1994. потпредседник Међународног електрохемијског друштва (ISE). Посебно је значајан његов допринос раду и развоју Српског хемијског друштва чији је председник био од 1981. до 1985, а још више подизању квалитета и значаја његовог часописа *Journal of the Serbian Chemical Society* чији је главни уредник био више од двадесет година. Захваљујући њему то је био можда и први часопис са ових простора који се нашао на *Science Citation Index* (SCI) листи.

Задописног члана Српске академије наука и уметности изабран је 1983. а за редовног 1991. године.

lectures. He participated in the realisation of 9 national and 5 international projects, of which 11 were managed by him.

Professor Dražić has been a member of numerous international associations and their boards for a number of years. From 1981 to 1991, he was a member of Electrochemistry Commission of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), from 1989 to 1999, a member of the Task force for Electrical Engineering of the European Federation of Chemical Engineers (EFCE), and from 1992 to 1994, Vice-president of the International Society of Electrochemistry (ISE). His contribution to work and development of Serbian Chemical Society, where he served as the President from 1981 to 1985, is especially important, and even more so, his contribution to the improvement of the quality and importance of its *Journal of the Serbian Chemical Society*, whose editor-in-chief he was for more than twenty years. Thanks to him, this was perhaps the first journal from this region that made its way to the Science Citation Index (SCI) list.

He was elected corresponding member of the Serbian Academy of Sciences and Arts in 1983, and regular member in 1991.

Академик Миленко Шушић

Academician Milenko Šušić

1925–2005



Годину дана након дипломирања на Природно-математичком факултету (ПМФ) у Београду, 1951. године се запослио у Институту Винча, као истраживач под менторством Павла Савића. То је било време развоја програма нуклеарне енергетике тадашње Југославије, а своје прве радове је публикувао на тему увођења поларографске методе одређивања садржаја урана у урановим рудама. Докторирао је 1955, а већ следеће 1956. године је изабран за доцента на студијској групи Физичка хемија на ПМФ-у, где је водио наставу електрохемије и хемијске термодинамике. У периоду 1958–1959. био је на усавршавању у нуклеарном центру Наионална лабораторија Аргон (*Argonne National Laboratory*), САД, где је радио на проблемима сепарације физионих продуката. Заједно са Аном Савић је још 1967. године превео капитални *Уџбеник физичке хемије С. Глестона* (*S. Glasstone: Textbook of Physical Chemistry*, Van Nostrand Company, 1946), који се деценијама користио у целој бившој Југославији. Аутор је и два значајна уџбеника: *Електрохемија* (1970) и *Основи електрохемије и електрохемијске анализе* (1980).

У периоду 1972–1975. руководио је пројектом усавршавања технологије производње танталових кондензатора са електролитичким наношењем оксидног диелектричног слоја, за фабрику Авала Електронске индустрије Ниш, којим су остварене велике уштеде у губицима тантала. У истраживања, али и у наставу, увео је тада у свету нове области: електрохемију растопе соли и електрохемију чврстих електролита, у којима су под утицајем Панте Тутунџића преовладавала испитивања електричне проводљивости и електроаналитике.

One year after graduation at the Faculty of Natural and Mathematical Sciences (PMF) in Belgrade, in 1951 he began working at the Vinča Institute as a researcher under the mentorship of Pavle Savić. That was the time of the development of nuclear energy program in the former Yugoslavia and he published his first articles on the subject of introduction of polarographic method for determination of uranium content in ore. He defended his doctoral thesis in 1955 and already the following year, he was elected assistant professor at the Department of Physical Chemistry at the Faculty of Natural and Mathematical Sciences in Belgrade (PMF), where he held classes in electrochemistry and chemical thermodynamics. From 1958 to 1959, he was at the Nuclear Centre Argonne National Laboratory, USA, working on the issues of separation of fission products. Together with Ana Savić, in 1967, he translated a capital textbook by S. Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry* (Van Nostrand Company, 1946), which has been used in the former Yugoslavia for decades. He is also the author of two important textbooks: *Electrochemistry* (1970) and *Introduction to Electrochemistry and Electrochemical Analysis* (1980).

From 1972 to 1975, he managed the project of improving the production of tantalum capacitors with electrolytic application of oxide dielectric layer, for *Avala* factory of the Electronics Industry Niš, which gained great savings in the loss of tantalum. In his research, as well as his teaching, he introduced areas that were new in the world at the time: electrochemistry in molten salts and electrochemistry of solid electrolytes, in which, under the influence of Panta Tutudžić, study of electrical conductivity and electroanalysis has taken the primacy.

Велики део научног опуса професора Шушића чине истраживања солима импрегнираних зеолита као чврстих електролита. Руководио је низом националних истраживачких пројеката на тему физичко-хемијских процеса у технологији савремених материјала, у последњој деценији прошлог века са нагласком на легуре за адсорпцију водоника и водоничној енергетици. Под његовим менторством израђене су 24 докторске дисертације, објавио је 230 научних публикација, имао скоро 300 саопштења на научним скуповима и коаутор је 3 патента.

Дописни члан Српске академије наука и уметности постао је 1974, а редовни 1985. године.

Large part of professor Šušić's scientific work consists of research of impregnated zeolites as solid electrolytes. He managed a number of national research projects on the subject of physical-chemical processes in the technology of modern materials, in the last decade on the previous century, with emphasis on alloys for adsorption of hydrogen and hydrogen energetics. Under his mentorship, 24 doctoral theses were defended, he published 230 scientific publications, had almost 300 announcements at scientific gatherings and he is the co-author of 3 patents.

He was elected corresponding member of the Serbian Academy of Sciences and Arts in 1974, and regular member in 1985.

Академик Радослав Аџић

Academician Radoslav Adžić

1942–



По завршетку редовних и магистарских студија, 1974. године је докторирао на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, који је тада, по речима Јунлианга Жанга (Junliang Zhang) и Грегора Јеркијевица (Gregory Jerkiewicz) у уводнику свеске часописа *Electrocatalysis* 3(3-4) (2012) 161, коју су они уређивали а посвећена је 70. рођендану Ратка Аџића, „био међународно познат по изврсном образовању из електрохемијских наука“. Током израде доктората и након тога, др Аџић је неколико пута путовао на Кејс Вестерн Резерв Универзитет у Кливленду, САД, где је сарађивао са Ернстом Јегером (Ernest Yeager). Током следећих скоро двадесет година, све до одласка у САД 1992. године, у Институту за електрохемију ИХТМ-а, чији је неколико година био и директор, предводио је групу истраживача која се интензивно бавила електрокатализом. Показали су да ултратанки метални слојеви исталожени на потенцијалима негативнијим од равнотежног поседују јединствене електрокаталитичке особине према низу електрохемијских реакција, посебно оних од значаја за науку и технологију горивних спрегова. Поред тога, ова група је била прва у свету која је показала утицај густине и оријентације степеница монокристал платине и злата на кинетику оксидације мравље киселине и метанола. Један од најзначајнијих резултата у том периоду било је објављивање опште шеме реакције редукције кисеоника, што је, поред осталог, омогућило објашњавање најсложенијих резултата истраживања на ротирајућој диск-електроди са прстеном. У Центру за мултидисциплинарне студије био је током осамдесетих и деведесетих година ангажован као доцент, па ванредни и редовни професор.

Након одласка у Националну лабораторију Брукхејвен

After completing his graduate and magisterial studies, in 1974, he defended his PhD thesis at the Faculty of Technology and Metallurgy at the University of Belgrade, which was, at the time, according to the words of Junliang Zhang and Gregory Jerkiewicz in the introduction to the edition of journal *Electrocatalysis* 3(3-4) (2012) 161, which they edited and which was dedicated to the 70th birthday of Ratko Adžić, “internationally acknowledged for its exceptional education in the field of electrochemical sciences”. During his work on his PhD thesis and after that, Adžić travelled several times to the Case Western Reserve University in Cleveland, USA, where he collaborated with Ernest Yeager. During the following almost twenty years, up until he left for USA in 1992, at the Institute for Electrochemistry at the ICTM, where he served as director for several years, he led a group of researchers that intensively worked on electrocatalysis. They have demonstrated that ultrathin metal layers deposited on potentials more negative than equilibrium have unique electrocatalytic qualities according to a series of electrochemical reactions, especially those important for science and technology of fuel cells. This group was also the first in the world to demonstrate the impact of density and orientation of platinum and gold monocrystal ladder on the kinetics of formic acid and methanol oxidation. One of the most important results in that period was publication of the general scheme of oxygen reduction reaction, which, among other things, enabled explanation of the most complex results of research on the rotating ring-disk electrode. In the 1980s and 1990s, he worked at the Centre for Multidisciplinary Studies as an assistant professor, associate and full professor.

After coming to Brookhaven National Laboratory, USA, in 1992, where he now holds the title of Senior Scientist Emeritus and Adjunct Professor of the Stony Brook Uni-

(Brookhaven National Laboratory), САД, 1992. године, где данас има звање *Senior Scientist Emeritus* и ванредног професора на Универзитету Стони Брук (*Adjunct Professor Stony Brook University*), десетак година се првенствено бавио проучавањем електрохемије површине, кроз детаљне структуралне студије металних монослојева и на њима адсорбованих халогенида, коришћењем техника базираних на синхротронској радијацији. Тим који је он предводио успео је да установи структуру активних места за неке реакције *in operando*. У периоду 2001–2015. тим је открио и развио нов концепт платинског монослојног катализатора, који осим што има значајно побољшане каталитичке особине, поседује и значајно већу стабилност и мању цену у односу на стандардне. Практична примена ове врсте катализатора могла би да има знатан утицај на даљи развој енергетских система, елиминисањем високе цене платине као главног ограничења широке примене горивних ћелија.

Радослав Аџић је до сада објавио преко 300 научних радова који су цитирани више од 30.000 пута, уз *h* индекс 84. За дописног члана Српске академије наука и уметности изабран је 1994. године, за иностраног члана Академије инжењерских наука Србије 2017, а од 2018. је члан Међународне академије за електрохемију (*International Academy of Electrochemical Energy Science*). Носилац је бројних признања и награда, међу којима и Октобарске награде Београда (1983); Медаље Српског хемијског друштва (1997); награде Електрохемијског друштва (*Fellow of the Electrochemical Society*), (2005); награде Министарства енергетике САД за програм истраживања и развоја водичног горива (*US Department of Energy's Hydrogen Program R&D Award*) (2008. и 2012); награде Меморијалног института Бател за изумитеља године (*Inventor of the Year, Battelle Memorial Institute*) (2005. и 2011), награде Међународног електрохемијског друштва (*Fellow International Society of Electrochemistry*) (2012); награде за често цитираног истраживача Научне мреже Томаса Ројтерса (*Thomson Reuters Web of Science: Highly cited researcher*) (2016) и других.

versity, for ten years, he worked on the study of surface electrochemistry, through detailed structural studies of metal monolayers and halogenides adsorbed on them, using techniques based on synchrotron radiation. The team he managed succeeded in establishing the structure of active places for certain reactions *in operando*. During the period 2001–2015, the team discovered and developed a new concept of platinum monolayer catalyser, which, apart from significantly improved catalytic characteristics, also has a significantly greater stability and smaller price compared to the standard ones. Practical application of this kind of catalysers could have a great impact on the further development of power systems, by eliminating high price of platinum as the main limitation of the wide application of fuel cells.

So far, Radoslav Adžić has published over 300 scientific articles, cited over 30,000 times, with *h* index of 84. He was elected corresponding member of the Serbian Academy of Sciences and Arts in 1994, foreign member of the Academy of Engineering Sciences of Serbia in 2017 and since 2018, he has been a member of the International Academy of Electrochemical Energy Science. He was awarded numerous awards and recognitions, including Belgrade October Award (1983); Medal of the Serbian Chemical Society (1997); Fellow of the Electrochemical Society, (2005); US Department of Energy's Hydrogen Program R&D Award (2008 and 2012); Inventor of the Year, Battelle Memorial Institute (2005 and 2011), Fellow International Society of Electrochemistry (2012); Thomson Reuters Web of Science: Highly cited researcher (2016), etc.

Академик Славко Ментус

Academician Slavko Mentus

1946–



Након што је дипломирао на студијској групи Физичка хемија на Природно-математичком факултету у Београду 1969. године, изабран је за асистента на истој студијској групи, где је 1975. под менторством Миленка Шушића, одбранио докторску тезу о односу електричне проводљивости, вискозности и моларне запремине високотемпературских течности. У оквиру тезе публиковао је једначину која на линеаран начин повезује ове три величине. У сарадњи са ментором се током наредних година бавио истраживањима проводљивости, кинетике електродних процеса у системима са електролитима, апротичним органским електролитима и кинетиком хидрирања метала и легура из водених раствора. Од 1994. води наставу електрохемије на Факултету за физичку хемију на основним и докторским студијама. Иницирао је истраживања електрохемије редокс полимера и ДФТ методе испитивања границе метал/електролит, коју успешно настављају његови докторанти и каснији сарадници. Почетком овог века руководио је националним пројектом на тему физичко-хемијских карактеристика материјала за електрохемијску конверзију енергије, а затим и пројектом *Литијум-јон батерије и горивне ћелије*. У оквиру ових истраживања, поред електродних материјала стандардних литијум-јон батерија, проучавани су бројни материјали за интеркалацију алкалних и других јона из водених раствора. У периоду 2015–2018, са партнерима са Хемијског института у Љубљани, водио је међународни пројекат на тему стабилности електрокатализатора за горивне ћелије.

Написао је два уџбеника: *Одабране методе физичко-хемијске анализе* (1993) и *Електрохемија* (1999) које су користиле и још увек користе бројне генерације сту-

After graduating at the Department of Physical Chemistry at the Faculty of Natural and Mathematical Sciences in Belgrade in 1969, he was elected assistant at the same Department where in 1975, under the mentorship of Milenko Šušić, he defended his doctoral thesis on the relationship between electrical conductivity, viscosity and molar volume of high-temperature liquids. Within his thesis, he published an equation as a linear manner of connecting these three quantities. In cooperation with his mentor, over the next few years, he worked on the study of conductivity, kinetics of electrode processes in systems with electrolytes, aprotic organic electrolytes and kinetics of hydration of metals and alloys from aqueous solutions. Since 1994, he has been managing classes of electrochemistry at the Faculty of Physical Chemistry for undergraduate and postgraduate students. He initiated research of electrochemistry of redox polymers and DFT method of analysis of metal/electrolyte boundary, which has been successfully continued by his PhD candidates and later associates. By the start of this century, he managed a national project on the subject of physical-chemical characteristics of materials for electrochemical conversion of energy, and then also the project *Lithium-ion batteries and fuel cells*. Within this research, apart from electrode materials for standard Li-ion batteries, numerous other materials for intercalation of alkaline and other ions from water sources were also studied. During the period 2015–2018, with partners from the Institute of Chemistry in Ljubljana, he led an international project on the subject of stability of electrocatalysts for fuel cells.

He is the author of two textbooks: *Selected Methods for Physical-Chemical Analysis* (1993) and *Electrochemistry*, which were and are still being used by numerous generations of students at the Faculty for Physical Chemistry. He

дената Факултета за физичку хемију. Објавио је 193 научна рада, има више од 200 публикованих саопштења са научних скупова, а његов патент П-1034/91 о вештачком изазивању кристализације атмосферске воде се примењује за заштиту од града у Србији. Руководио је израдом око 100 дипломских и више од 40 магистарских и докторских теза. Члан је Српског хемијског друштва, Друштва физикохемичара Србије, Југословенског друштва за испитивање материјала и Међународног електрохемијског друштва.

Дописни члан Српске академије наука и уметности постао је 2009, а редовни 2015. године.

published 193 scientific papers, has more than 200 published announcements from scientific gatherings, and his patent P -1034/91 on artificial induction of crystallisation of atmospheric water is used for protection against hail in Serbia. He managed work on over 100 graduate and over 40 magistral and doctoral theses. He is a member of the Serbian Chemical Society, Association of Physical Chemists of Serbia, Yugoslav Association for Materials Research and International Society of Electrochemistry.

He was elected corresponding member of the Serbian Academy of Sciences and Arts in 2009, and regular member in 2015.

Др Ненад Марковић

Nenad Marković, PhD

1953–



Ненад М. Марковић је дипломирао (1977) на Технолошко-металуршком факултету, а магистрирао је (1982) и докторирао (1984) у Центру за мултидисциплинарне студије, Конверзија енергије. Електрохемију је учио од најбољих професора: Александра Деспића, Драгутина Дражића и Радослава Аџића. Део своје докторске дисертације је урадио у лабораторији проф. Јегера (Ernest Yeager) на Кејс Вестерн Ризерв Универзитету (*Case Western Reserve University*) у Кливленду, САД. Академску каријеру је започео 1978. године као научни сарадник на Институту за електрохемију. Као млад доктор наука 1985. је постао руководилац групе за површинску електрохемију и интензивно је сарађивао са Радославом Аџићем на истраживањима електрохемијских катализатора, посебно на монокристалним површинама и површинама модификованих ад-атомима, депонованим на потенцијалима нижим од равнотежног. Почетком деведесетих година, када се у Југославији наслућивала надолazeћа криза, отишао је у Националну лабораторију Лоренс Беркли (*Lawrence Berkeley National Laboratory*) у Калифорнији, где је током наредних четрнаест година наставио истраживања започета у Београду. Средином 2005. године прелази у Аргон националну лабораторију, на Одељење за науку о материјалима (*Argonne National Laboratory, Material Sciences Division*), у којој је и данас на позицији водећег научника Заједничког центра за истраживање складиштења енергије.

Његов главни истраживачки интерес је разумевање површинских процеса на наелектрисаној граници фаза метал-раствор. Користећи различите *ex situ* и *in situ* површински осетљиве спектроскопске и микроскопске технике, у комбинацији са вибрационом спектроскопијом и класичним електрохемијским

Nenad M. Marković graduated at the Faculty of Technology and Metallurgy (1977), and obtained his magisterial (1982) and doctoral degree (1984) at the Centre for Multidisciplinary Studies, at the Energy Conversion Department. He learned electrochemistry from the best professors: Aleksandar Despić, Dragutin Dražić and Radoslav Adžić. He did part of his dissertation at the laboratory of prof. Ernest Yeager, at the Case Western Reserve University, in Cleveland, USA. He began his University career in 1978 as a scientific associate at the Institute for electrochemistry. As a young PhD graduate, in 1985 he became a manager of a group for surface electrochemistry and he intensively cooperated with Radoslav Adžić on research of electrochemical catalysts, especially monocrystal surfaces and ad-atom modified surfaces, deposited at potentials lower than the equilibrium. In early 1990s, when the future crisis in Yugoslavia began to loom on the horizon, he went to Lawrence Berkeley National Laboratory in California, where for the next fourteen years he continued the research he had begun in Belgrade. In mid-2005, he transferred to Argonne National Laboratory, Material Sciences Division, where he is still working as a leading scientist of the Joint Centre for Energy Storage Research.

His main research interest is understanding surface processes on charged boundary of metal-solution phases. Using various *ex situ* and *in situ* surface sensitive spectroscopic and microscopic techniques, in combination with vibrational spectroscopy and classic electrochemical methods, he established relations between microscopic surface structure and macroscopic speed of (electro) chemical reactions. His research largely contributed to understanding of metal nanoparticle activities in energy conversion and storage systems and establishment of the relationship between the speed of reaction, selectivity and

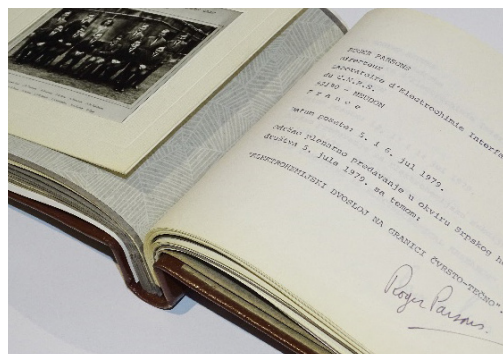
методама, успоставио је односе између микроскопске површинске структуре и макроскопске брзине (електро)хемијских реакција. Његова су истраживања умногоме допринела како разумевању активности металних наночестица у системима за конверзију и складиштење енергије, тако и установљавању односа брзине реакције, селективности и стабилности катализатора у зависности од димензија честица металних катализатора.

Аутор је више од 260 радова из области електрокатализе и површинске електрохемије, а цитиран је преко 38.500 пута, уз *h*-индекс 93. Руководио је шест пројеката развоја електрохемијске конверзије и складиштења енергије, финансираних од стране америчког Министарства за енергетику (*United States Department of Energy*), али и сарађивао са неколико великих компанија аутомобилске индустрије на развоју погона за електричне аутомобиле (ГМ, Тојота, Нисан, Хонда, БМВ). Од више награда и признања треба истаћи награду Међународног електрохемијског друштва (*Fellow of the International Society of Electrochemistry 2011*) и Фарадејеву медаљу Краљевског електрохемијског друштва 2013. (*Faraday Medal Award, Electrochemical Royal Society*).

stability of catalyst depending on the dimensions of metal catalyst particles.

He is the author of more than 260 articles in the field of electrocatalysis and surface electrochemistry, cited over 38,500 times, with *h*-index 93. He managed 6 projects of development of electrochemical energy conversion and storage, funded by the United States Department of Energy, but he also collaborated with several great automobile companies on the development of power drive for electric cars (GM, Toyota, Nissan, Honda, BMW). Out of his numerous awards and prizes, we should mention Fellow of the International Society of Electrochemistry 2011 and Faraday Medal Award in 2013, awarded by Electrochemical Royal Society.

- 1 Као један од центара електрохемије у свету, Београд су посећивала многа значајна имена светске науке. Ово је албум у који се од 1972. до 2000. године потписала већина њих.
As one of the centers of electrochemistry in the world, Belgrade has been visited by numerous important names of global science. This is an album signed by most of them from 1972 to 2000.

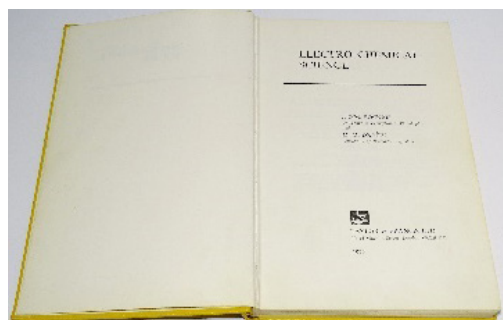


- 2 Различити уџбеници Београдске школе електрохемије. Најстарији је написао Панта Тутунџић и потиче из 1937. године.
Different textbooks of the Belgrade School of Electrochemistry. The oldest one was written by Panta Tutundžić and it dates from 1937.

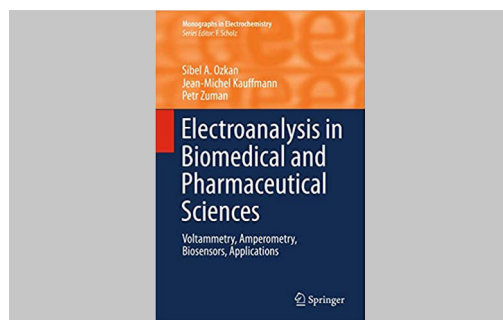


Међународне монографије чланова Београдске школе електрохемије
International monographs whose authors are members of the Belgrade School of Electrochemistry

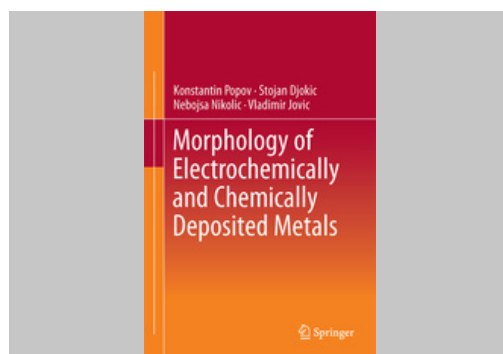
- 3 John O'M. Bockris and Dragutin M. Drazic
Electro-Chemical Science, Taylor & Francis, 1972



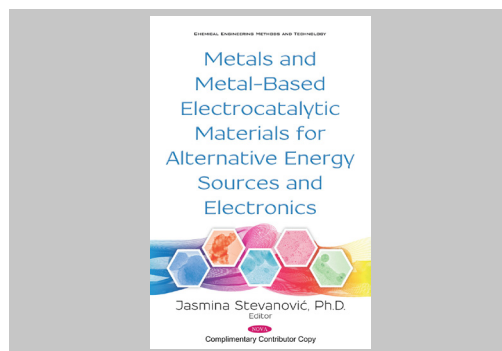
- 4 Milka L. Avramov Ivić, Slobodan D. Petrović, Dušan Ž. Mijin,
Contribution to the Recent Advances in Electrochemical Analysis of Pharmaceuticals in Biomedical and Pharmaceutical Applications of Electrochemistry, in *Biomedical and Pharmaceutical Applications of Electrochemistry*, Springer International Publishing, 2016



- 5 Konstantin Popov, Stojan Đokić, Nebojša Nikolić and Vladimir Jović,
Morphology of Electrochemically and Chemically Deposited Metals, Springer, 2016



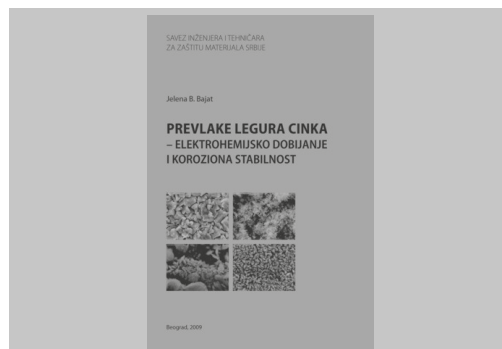
- 6 Jasmina Stevanović, editor, *Metals and Metal-Based Electrocatalytic Materials for Alternative Energy Sources and Electronics* (22 аутора поглавља / 22 authors of chapters), Nova Science Publishers, 2019



- 7 Миомир Павловић, Душан Станојевић и Сретен Младеновић, *Корозија и заштита материјала*, Технолошки факултет Зворник, 2012



- 8 Јелена Б. Бајат, *Превлаке легура цинка – електрохемијско добијање и корозиона стабилност*, Савез инжењера и техничара за заштиту материјала Србије, 2009



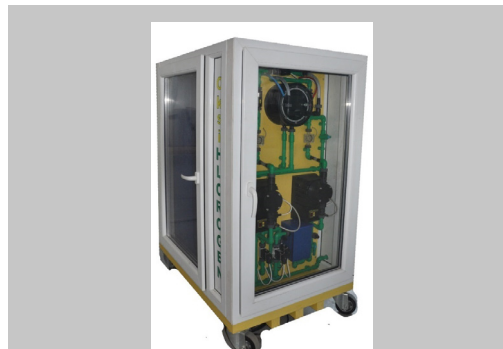
- 9 **Метална свећа**
Најпознатији резултат Београдске школе електрохемије. Еколошки беспрекоран хемијски извор струје развијен почетком деведесетих година 20. века.

Metal Candle

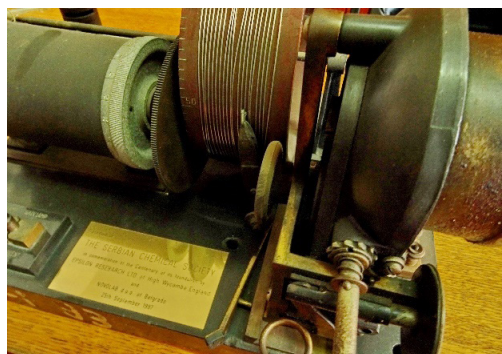
Most famous result of the Belgrade School of Electrochemistry. Ecologically impeccable chemical source of electricity developed in the early 1990s.



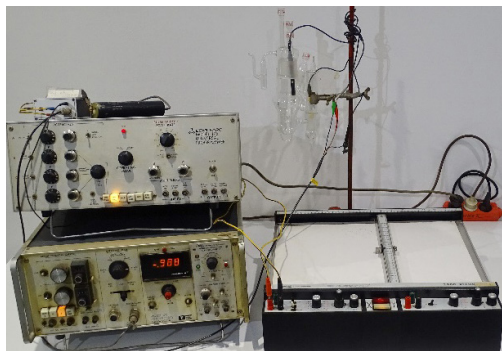
- 10 **Хлороген**
Систем за електролитичку производњу хлора у облику раствора натријум-хипохлорита (NaOCl) на месту потрошње
Hlorogen
System for electrolytic production of chlorine in the form of the sodium hypochlorite (NaOCl) at the place of its consumption



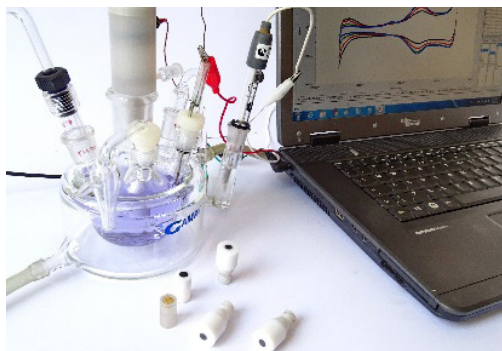
- 11 **Комерцијални поларограф** произведен у Чехословачкој средином двадесетих година 20. века (произвођач *V. and J. Nejedly*). Јарослав Хејровски је 1957. године добио Нобелову награду за развој поларографије као аналитичке методе.
Commercial polarograph manufactured in Czechoslovakia in the mid-1920s (manufactured by *V. and J. Nejedly*). Jaroslav Heyrovsky was awarded Nobel Prize in 1957 for the development of polarography as an analytical method.



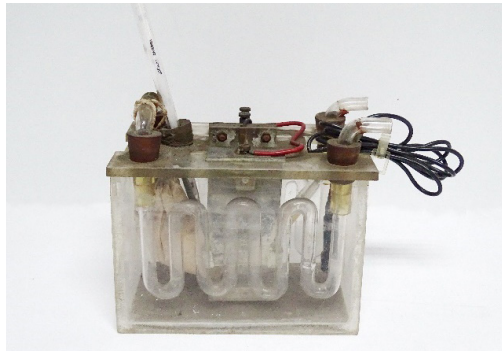
- 12 **Сет за електрохемијска мерења** с почетка осамдесетих година 20. века
Set for electrochemical measurements from the early 1980s



- 13 **Савремени сет за електрохемијска мерења**
Modern set for electrochemical measurements



- 14 **Лабораторијска електролитичка ћелија**, крај 20. века
Laboratory-scale Electrolytic Cell, late 1990s



- 15 **Дарсонвалов галваномер**, почетак 20. века
D'Arsonval Galvanometer, early 20th century



- 16 **1. Витстонов мост**, *Felten & Guillaume*, Немачка, тридесете године 20. века
 Wheatstone bridge, *Felten & Guillaume*, Germany, 1930s
2. Мали Витстонов мост, *Hartmann & Braun AG*; Франкфурт, Немачка, 1945.
 Pontavi Small Wheatstone Bridge, *Hartmann & Braun AG*;
 Frankfurt, Germany, 1945



- 17 **Мултифункционални инструмент**, *FIEM - Fabbrica Istrumenti Elettronici di Misura*, Милано, друга половина четрдесетих година 20. века
Multifunctional instrument, *FIEM - Fabbrica Istrumenti Elettronici di Misura*, Milano, second half of the 1940s



- 18 **Polymesureur MD313**
Chauvin & Arnoux; Париз, Француска, 1945.
Chauvin & Arnoux; Paris, France, 1945



- 19 **pH метар**
Radiometer, Копенхаген, Данска, педесете године 20. века
pH-meter
Radiometer, Copenhagen, Denmark, 1950s



- 20 **Мултифлекс галванометар мод. MGF 2**, *Dr. B. Lange GmbH*, Берлин, средина педесетих година 20. века
Multiflex Galvanometer mod. MGF 2, *Dr. B. Lange GmbH*, Berlin, mid-1950s



- 21 **Отпорне декаде**, *Industrija za elektrozeve*, Љубљана, Југославија, крај година педесетих 20. века
Decade resistor, *Industrija za elektrozeve*, Ljubljana, Yugoslavia, late 1950s



- 22 **R-I Voltmeter**
Волтметар/омметар, *Southwestern Industrial Electronics Houston Texas*, САД, 1955.
Voltmeter/Ohmmeter, *Southwestern Industrial Electronics Houston Texas*, USA, 1955



- 23 **Нискофреквенцијски RC генератор**
Inštitut za elektrozeve, крај шездесетих година 20. века
Low-frequency RC Generator
Inštitut za elektrozeve, late 1960s



- 24 **Амперметар и волтметар**, *Iskra*, Љубљана, средина шездесетих година 20. века
Ampere-meter and voltmeter, *Iskra*, Ljubljana, mid-1960s



- 25 **Кондуктометар**, *Industrija za elektrozeve*, Љубљана, Југославија, шездесете године 20. века
Conductometer, *Industrija za elektrozeve*, Ljubljana, Yugoslavia, 1960s



- 26 **Микроамперметар и волтметар**, *Iskra*, Љубљана, средина седамдесетих година 20. века
Microamperemeter and Voltmeter, *Iskra*, Ljubljana, mid-1970s

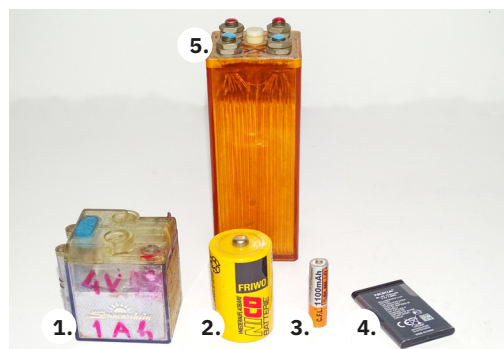


- 27 **Савремени дигитални мултиметар**
Modern Digital Multimeter



- 28 **Историјски развој акумулатора (батерије)**
Historical development of batteries

	1. Оловни / Lead-acid (1859)	2. Ni-Cd (1899)	3. MH-NiOH (1990)	4. Li-jon / Li- ion (1991)
U / V	4,0	1,25	1,2	3,7
Q / Ah	1,0	1,2	1,1	1,02
E / Wh	4,0	1,5	1,32	3,8
m / g	280	70	12	24
$w_{sp} / Wh kg^{-1}$	14,3	21,5	110	158

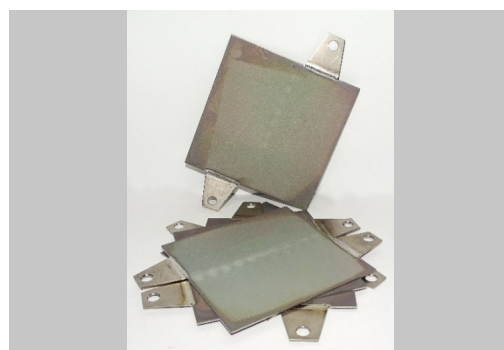


5.

Zn-Ag₂O батерија (1.55 V), развијена 1930. године. Овакве батерије су, због велике специфичне енергије (130 Wh kg⁻¹), напајале прве совјетске Спутњик сателите и америчке носаче ракета Сатурн, као и лунарне модуле програма Аполо. Комерцијализоване су 1960.

Zn-Ag₂O battery (1.55 V), developed in 1930. Due to their high specific energy (130 Wh kg⁻¹), they've powered the first Soviet Sputnik satellites and American Saturn rocket carriers, as well as lunar modules for the Apollo program. They were commercialized in 1960.

- 29 **Никл електроде за никл-кадмијум акумулаторе већих снага**
Nickel electrodes for high-power nickel-cadmium batteries



30 **Горивни галвански спрегови (ГГС)**

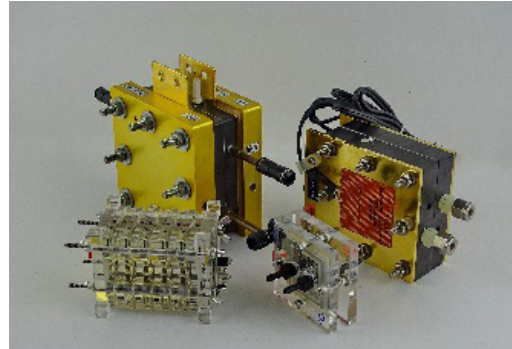
Конвертују потенцијалну хемијску енергију горива, обично водоника, директно у електричну енергију.

Fuel cells

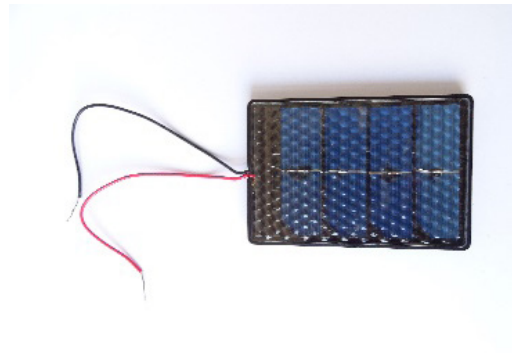
They convert potential chemical energy of fuels, usually hydrogen, directly into electricity.

MHT / MST

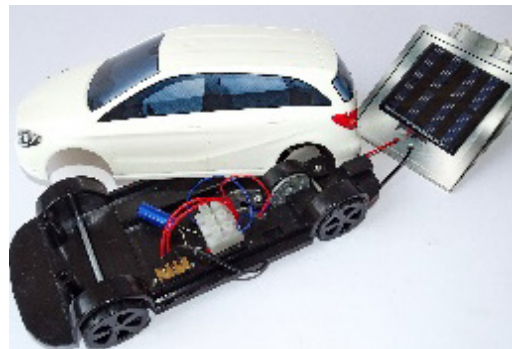
Винча / Vinča



31 **Соларна ћелија**
Solar cell



32 **Макета аутомобила којег покреће суперконданзатор**
Model of a car powered by a supercapacitor



33 **Електрични тротинет**

Литијум-јонске батерије омогућиле су масовно коришћење малих електричних возила.

Electric scooter

Lithium-ion batteries have enabled the mass use of small electric vehicles.



34 **Вишенаменска јон-селективна електрода**

Електрода Ружичкиног типа развијена је и комерцијално произвођена осамдесетих година 20. века.

Multifunctional Ion-Selective Electrode

Ružička-type electrode was developed and commercially produced in the 1980s.



- 35 **Комерцијалне стаклене електроде** из средине шездесетих година 20. века. Произвођач *Radiometer*, Данска.
Commercial glass electrodes from the mid-1960s. Manufactured by *Radiometer*, Denmark.



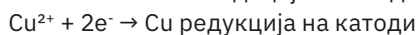
- 36 **Апарат за мерење шећера у крви**, електрохемијски сензор
Blood Glucose Monitor, electrochemical sensor



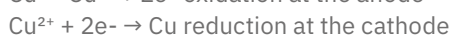
- 37 **Алкотестер** – Мерач алкохола у крви, електрохемијски сензор
Breathalyzer – Breath alcohol tester, electrochemical sensor



- 38 **Бакарни прах** се добија електролитичким таложењем бакара на површину катодe. Анода и извор бакарних јона је електрода од чистог бакара добијена електролитичком рафинацијом. Електролит је водени раствор бакар-сулфата и сумпорне киселине. Ради повећања катодне густина струје, односно смањења површине, катодe се израђују у облику чешља, односно шипки на носачу. Процес се одвија преко реакција:



Copper powder is obtained by electrolytic deposition of copper on the cathode surface. The anode and source of copper ions is an electrode made of pure copper obtained by electrolytic refining. Electrolyte is an aqueous solution of copper sulfate and sulfuric acid. In order to increase the cathode current density, i.e. reduction of the surface, the cathodes are made in the form of a comb, i.e. bars on the base. The process takes place through reactions:



- 39 **Макете електрода из рафинације бакра, *ZiJin*, Бор**
Electrode models from copper refining, *ZiJin*, Bor



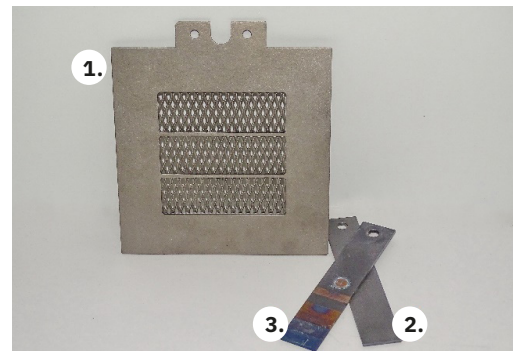
Анода (нерафинисан бакар)

Катода (чист бакар)

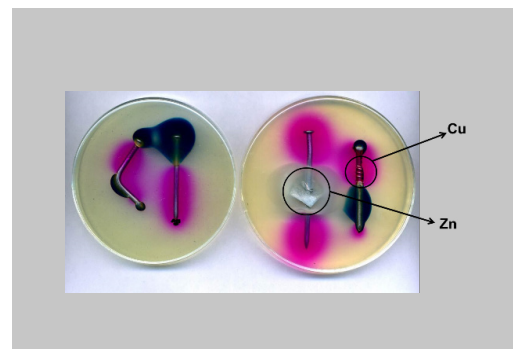
- 40 **Титанске или димензионо стабилне аноде (ДСА)**
1. Неактивирана титанска анода (чист титан)
2. Лабораторијски узорак активираних анода, са активном превлаком
3. Лабораторијски узорак аноде након неколико експеримената. Разнобојне траке потичу од различитих експеримената у различитим режимима рада.

Titanium or Dimensionally Stable Anodes (DSA)

1. Uncoated titanium anode (pure titanium)
2. Lab sample of activated anodes, with active coating
3. Lab sample of an anode after several experiments. Different colored stripes are the result of different experiments under different conditions.



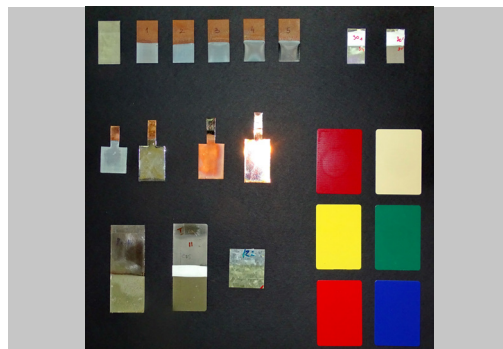
- 41 **Демонстрација електрохемијске корозије гвожђа**
лево – утицај механичког напрезања
десно – утицај контакта са другим металом (галванска корозија)
Demonstration of electrochemical corrosion of iron
Left – impact of mechanical strain
Right – impact of the contact with another metal (galvanic corrosion)



- 42 **Електрохемијско таложење**
Electrochemical deposition



43 **Заштитне и декоративне електрохемијске превлаке**
Protective and decorative electrochemical coatings



44 **Протеза вештачког кука**

Горњи део протезе се уграђује у зглоб кука и треба да омогући срастање са природним коштаном ткивом, а то се постиже електрохемијским поступком наношења синтетске превлаке на бази хидроксиапатита на површину калоте.

Artificial hip prosthesis

The calotte on the upper part of the prosthesis is built into the hip joint, which should enable fusion with natural bone tissue, and this is achieved by electrochemical procedure of applying a synthetic coating based on hydroxyapatite on the surface of the calotte.



45 **Хидрогелна облога за ране са електрохемијски синтетисаним наночестицама сребра**
Hydrogel wound dressing with electrochemically synthesized silver nanoparticles.
MHT / MST



CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

544.6(083.824)
621.35(083.824)

УПОЗНАЈ електрохемију кроз Београдску школу електрохемије
: 2020. година електрохемије / [аутори текстова Милка Аврамов-Ивић ... [и др.]]; [фотографије Александар Декански, Милош Јуришић] ; [превод Катарина Спасић] = Meet electrochemistry through Belgrade School of Electrochemistry : 2020 year of electrochemistry / [authors of text Milka Avramov-Ivić ... [et al.]]; [photographs Aleksandar Dekanski, Miloš Jurišić] ; [translation Katarina Spasić]. - Београд : Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитет : Музеј науке и технике = Belgrade : Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University : Museum of Science and Technology, 2020 (Земун : Бирограф = Zemun : Birograf). - [7], 119 стр. : илустр. ; 21 x 30 cm

Кор. насл. - "Изложба је део пројекта Упознај електрохемију ..." --> [3].
- Текст делимично упоредо на срп. и енгл. језику. - Текст ћир. и лат. - На насл. стр.: Српска академија наука и уметности, Галерија науке и технике. - Подаци о ауторима преузети из колофона. - Тираж 300. - Напомене уз текст. - Предговор = Foreword: стр. 3. - Библиографија уз већину текстова. - Summaries.

ISBN 978-86-82977-82-7 (МНИТ)

1. Аврамов-Ивић, Милка, 1953- [аутор]
а) Електрохемија -- Изложбени каталози

COBISS.SR-ID 18861833



Sigma
KULA

www.hlorogen.com
office@hlorogen.com

HLOROGEN® postrojenja za elektrohemijsku proizvodnju hlora elektrolizom rastvora kuhinjske soli, u obliku rastvora natrijum-hipohlorita na mestu njegove potrošnje, omogućava automatizovanu i potpuno bezbednu dezinfekciju vode. Jednostavan proces koristi samo kuhinjsku so, omekšanu vodu i električnu energiju, zbog čega su eksploatacioni troškovi višestruko niži u odnosu na upotrebu gasnog hlora ili industrijskog natrijum-hipohlorita.

HLOROGEN® je nastao u saradnji sa timom Prof. dr Nedeljka Krstajića sa Katedre za fizičku hemiju i elektrohemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta devedesetih godina prošlog veka, i do danas je ostao prepoznat kao jedan od najznačajnijih praktičnih rezultata Beogradske škole elektrohemije.

Najveći korisnik ove tehnologije je Grad Novi Sad, a nalazi se u preko 100 vodovoda u zemlji i regionu i obezbeđuje pijaću vodu za preko 1.000.000 stanovnika.

AQUALOR H [®] POWERED BY HLOROGEN

1% VODENI RASTVOR NATRIJUM HIPOHLORITA

preparat za dezinfekciju površina i ruku proizveden HLOROGEN® tehnologijom

