

Cu/NiCoBi Elektrotun Hidrojen Gazı Eldesinde Katot Olarak Kullanımı ve Katalitik Etkisinin Zamanla Değişiminin Belirlenmesi

Mehmet Erman Mert¹, Başak Doğru Mert^{1,2*}

¹Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü., 01330, Adana, Türkiye

²Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Yüksekokulu, Hemşirelik Bölümü, 47100, Mardin, Türkiye
bdogrumert@artuklu.edu.tr

(Geliş/Received: 23.08.2017; Kabul/Accepted: 07.05.2018)

Özet

Bu çalışmada bakır (Cu) yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle nikel-kobalt-bizmut (NiCoBi) üçlü kaplama oluşturulmuş (Cu/NiCoBi) ve alkali suyun elektrolizi ile hidrojen gazı eldesindeki performansı incelenmiştir. Bu amaçla; hidrojen aşırı gerilimleri, hidrojen gazı hacimleri, katodik polarizasyon ölçümleri ve farklı aşırı gerilimlerde elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri elde edilmiştir. Elektrotların elektrokatalitik etkilerinin zamanla değişiminin belirlenmesi için elektroliz hücresine 168 saat boyunca 100 mA cm⁻² sabit akım yoğunluğu uygulanmıştır ve farklı zaman aralıklarında elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre; Cu/NiCoBi elektrotun hidrojen aşırı gerilimi, Cu ve diğer ikili kaplamalardan (Cu/NiCo, Cu/NiBi) oldukça düşüktür. Cu/NiCoBi elektrot 168 saatlik elektroliz süresi boyunca etkinliğini korumuştur.

Anahtar kelimeler: Hidrojen; Elektrokataliz; NiCoBi Kaplama

The Application of Cu/NiCoBi Electrode as a Cathode for Hydrogen Production and Determination of Catalytic Effect During Long Term Period

Abstract

In this study nickel-cobalt-bismuth (NiCoBi) ternary coating formed on copper (Cu) by electrochemical method and application of Cu/NiCoBi for alkaline water electrolysis was investigated. For this purpose, hydrogen over potentials, hydrogen gas volume, cathodic polarization curves and electrochemical impedance spectra which were achieved different over potentials, were obtained. In order to determine electrode's electro-catalytic effect and time behavior 100 mA cm⁻² current density was applied to electrolysis cell, during 168h. Results showed that hydrogen over potential value of Cu/NiCoBi is lower than Cu and other binary coatings (Cu/NiCo, Cu/NiBi). Cu/NiCoBi provided catalytic efficiency during 168h electrolysis period.

Keywords: Hydrogen; Electrocatalysis; NiCoBi Coating

1. Giriş

Enerji insanoğlunun var olabilmesi için süreklilik arz eden bir ihtiyaçtır. Dünya genelinde hızla artan nüfus, beraberinde enerjiye olan gereksinimleri de arttırmıştır. Teknolojik gelişmeler ile sanayi ilişkisinin de katkısı ile enerji üretimi, iletimi, tüketimi ve bunun sonucu çevreye olan etkileri son derece önemli hale gelmiştir. Bugün tüm dünya genelinde ortak kanı enerji ihtiyaçlarının “yenilenebilir kaynaklar üzerinde giderimi” nin gerekliliğidir [1-4]. Bu

kaynaklar arasında yer alan hidrojen enerjisi ise beraberinde pek çok avantaj sağlamaktadır [5-6]. Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanarak değişik hammaddelerden (su, hava, kömür ve doğal gaz gibi) üretilebilen sentetik bir yakıttır [7-8]. Hidrojen gazı eldesinde pek çok yöntem bulunmasına rağmen elektroliz yöntemi ön plana çıkmaktadır [9]. Bu yöntemde aşırı gerilimi düşük elektrotların kullanımı maliyeti azaltacağı için bunların üretimi ve zamanla değişen performans değerlendirmesi gerekmektedir. Bu amaçla

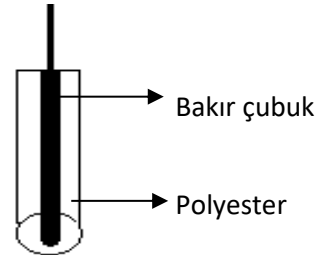
NiCoZn içeren kaplamaların elektrot olarak kullanıldığı çalışmalarda aşırı gerilimi düşük bir takım elektrotların elde edildiği görülmektedir [10]. Solmaz ve ark. [10], gerçekleştirdiği çalışmada, NiCoZn kaplı bakır elektrot elektrot yüzeyinden bir miktar Zn uzaklaştırılmıştır. Modifiye edilen elektrot 1 M KOH çözeltisinde 24 saat süresince elektroliz işlemine tabi tutularak polarize edildikten sonra -100 mV'da uygulanan elektrokimyasal impedans ölçümü sonunda direncin yaklaşık olarak 14 ohm olduğu tespit edilmiştir. Lupi ve ark. [11], çalışmalarında farklı kimyasal bileşime sahip Ni-Co alaşımları kullanmıştır. Bu alaşımın katot olarak kullanıldığı alkali elektroliz banyosuna sodyum molibdat ilavesi yaparak hidrojen oluşum gazı verimliliğini arttırmışlardır. % 5 Co ihtiva eden alaşım için elde edilen sonuçlara göre; 4 g/ L molibden iyonu içeren elektroliz çözeltisinde 30 mA/cm² akım yoğunluğunda 246 mV aşırı gerilim değeri tespit edilmiştir. Bu değer aynı koşullarda % 77,9 Co içeren alaşım için 296 mV'dur. Elde edilen bulgulara göre Ni-Co alaşımının saf Ni'ye kıyasla hidrojen gazı verimliliğinin fazla olduğunu, fakat % Co oranı arttıkça elektrotların aşırı gerilimlerinin arttığını göstermektedir [11]. Buna göre; Ni-Co içeren kaplamaların Ni oranının Co oranına kıyasla yüksek olmasında fayda olabilir. Mert ve Kardaş [12], bakır elektrot yüzeyinde galvanostatik yöntem ile farklı kimyasal kompozisyonlarda Ni-Bi kaplamalar oluşturmuştur. Ni⁺²:Bi⁺³ banyo mol oranı 99,71:0,29 olan çözeltide elde edilen kaplamanın alkali ortamda hidrojen gazı oluşumunu Ni kaplamaya kıyasla yaklaşık olarak 2,7 kat arttırdığını belirlemişlerdir. -1,4 V'da elde edilen elektrokimyasal impedans ölçümlerine göre direncin yaklaşık 6,5 kat azaldığı tespit edilmiştir. Ni-Co, Ni-Bi içeren ikili kaplamaların bu denli yüksek performans göstermesinden dolayı ve literatürde daha önceden bakır yüzeyinde oluşturulan NiCoBi üçlü kaplamaya ait çalışma ve/veya çalışmalara rastlanmamasından dolayı, bu çalışmada Ni-Co-Bi üçlü kaplamanın oluşturulması planlanmıştır. Fakat kaplamadaki Co ve Bi mol oranlarının miktarları literatür göz önüne alınarak, Ni mol oranına kıyasla düşük tutulmak istenmiştir.

Literatür incelendiğinde Ni içeren çoklu kaplamaların alkali suyun elektrolizi vasıtasıyla hidrojen gazı üretimi için etkin olduğu

gözlenmiştir fakat endüstriyel uygulamalarda kullanım için halen uygun (aşırı gerilimi düşük, etkinliği yüksek) katot arayışı devam etmektedir. Mevcut çalışmanın literatürde doldurmak istediği boşluk ise aşırı gerilimi düşük ve uzun süre kararlılığını koruyan elektrot üretimini Pt, Ir vb pahalı metal ve/veya kaplamalar yerine daha düşük maliyetler ile üretilen Ni-Co-Bi ile gerçekleştirmektir. Kısaca bu çalışmanın amacı, alkali ortamda elektroliz ile hidrojen gazı eldesinde kullanılmak üzere, aşırı gerilimi düşük, katalitik etkinliği yüksek, uzun süre performansını kararlı olarak koruyabilen bir elektrotun (Cu/NiCoBi) oluşturulması ve katot olarak kullanımınıdır.

2. Materyal ve Metot

Deneyisel çalışmalarda kullanılan Cu elektrotların hazırlanması için 0,6 cm çapında, silindirik şeklindeki Cu çubuktan 5'er cm boyutunda parçalar kesilmiştir. Kesilen parçaların alt yüzeylerinden bir tanesine delik açılarak bu deliğe Cu tel yerleştirilmiştir. Parçaların delik olmayan ucu açıkta kalacak şekilde polyester ile kaplanmıştır (Şekil 1), elektrotların yüzeyi mekanik parlaticıda uygun zımpara kağıtlarıyla (en son 1200 grid olacak şekilde) parlatıldıktan sonra 1:1 etil alkol: aseton karışımı ile temizlenmiştir.



Şekil 1. Bakır elektrotun şematik gösterimi

Tüm kaplamalar galvanostatik yöntemle Ivium stat marka (seri no: A06063) elektrokimyasal analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. 50 mA cm⁻² akım yoğunluğu ve 10 µm kaplama kalınlığı uygulanmıştır. Kaplama banyolarının kimyasal bileşimi; nikel kaplama banyosu: 0,1 M NiSO₄.6H₂O + 0,04 M NiCl₂.6H₂O + 0,02 M H₃BO₃ (pH: 5,6-6,2) ; kobalt kaplama banyosu: 0,1 M CoSO₄.7H₂O +

0,008 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,02 M H_3BO_3 (pH: 2,5-3,0); bizmut kaplama banyosu: 1 M HNO_3 + 0,1 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,1 M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (pH: 1,7-2,0) şeklindedir. İkili kaplamalarda metal tuzlarının banyodaki mol oranları en uygun koşullara göre belirlenmiştir [10,12]. NiCoBi üçlü kaplama, kaplama banyosunda farklı derişimlerde $[\text{Ni}^{2+}]$, $[\text{Co}^{2+}]$, $[\text{Bi}^{3+}]$ iyonlarını içerecek şekilde uygun hacimlerde karıştırılarak hazırlanmıştır. $[\text{Ni}^{2+}]$: $[\text{Co}^{2+}]$: $[\text{Bi}^{3+}]$ oranı 49,75 : 49,75 : 0,5 şeklindedir. Hidrojen aşırı gerilimleri (η_{H_2}) deneysel olarak belirlenen ayrışma gerilimleri vasıtasıyla hesaplanmıştır. Bu amaçla iki elektrot tekniğinden yararlanılmıştır. 1 cm^2 yüzey alanına sahip platin (Pt) levha karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Diğer elektrokimyasal ölçümler üç elektrot tekniği ile CHI elektrokimyasal analiz cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) kullanılmıştır. Elektrolit olarak 1 M KOH kullanılmıştır.

3. Sonuçlar

Suyun 25°C’de tersinir ayrışma gerilimi (E_{tr}) 1,23 V’tur. Elektroliz sisteminde Pt anot olarak kullanılmıştır. Platin üzerinde oksijen aşırı gerilimi ise 0,47 V’tur. Teorik olarak katotta hidrojen ve anotta oksijen çıkışının gerçekleşebilmesi için sisteme 1,7 V potansiyel uygulanmalıdır [13]. Fakat sistemdeki aşırı gerilimler sebebi ile çok daha yüksek potansiyel uygulanması gerekmektedir. Cu, Cu/Ni, Cu/NiCo, Cu/NiBi ve Cu/NiCoBi çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda sistemlerin ayrışma gerilimleri ($E_{\text{d.a.g.}}$), (η_{H_2}) ve elektrotların 3 V sabit potansiyelde 30 dakika elektrolizi sonucunda belirlenen hidrojen gazı hacimleri ($V_{\text{H}_2} / \text{mL cm}^{-2}$) Tablo 1’de verilmiştir. Katotta oluşan hidrojen gazının hacmini ölçmek için, katot üzerine içerisine 1 M KOH çözeltisi koyulmuş bir büret ters çevrilerek yerleştirilir ve büret içerisinde hidrojen gazı ile birlikte su buharı da olduğundan saf hidrojen hacmini belirlemek için basınç düzeltilmesi yapılır.

$$P_{\text{T}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

$$V_{\text{H}_2} = (P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}) \times V_{\text{ölçülen}} \quad (2)$$

Tablo 1. Çalışma elektrotları için belirlenen ayrışma gerilimi, hidrojen aşırı gerilimi ve hidrojen hacmi değerleri

Katot	$E_{\text{d.a.g.}} / \text{V}$	$\eta_{\text{H}_2} / \text{V}$	$V_{\text{H}_2} / \text{mL cm}^{-2}$
Cu	2,46	0,76	8,43
Cu/Ni	2,16	0,46	11,52
Cu/NiCo	2,02	0,32	18,61
Cu/NiBi	2,07	0,37	15,33
Cu/NiCoBi	1,92	0,22	20,51

Tablo 1’de en düşük hidrojen aşırı gerilimi ve en yüksek hidrojen gazı hacmi NiCoBi üçlü kaplama için elde edilmiştir. Bu elektrotların değişik aşırı gerilimlerde katodik akım potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları ($I / \text{mA cm}^{-2}$) Tablo 2’de verilmiştir.

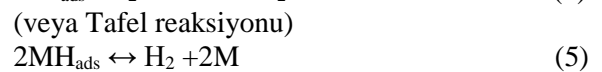
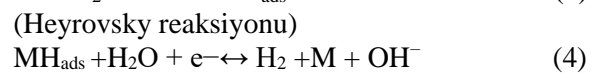
Tablo 2. Çalışma elektrotları için farklı aşırı gerilimlerde belirlenen akım yoğunluğu değerleri

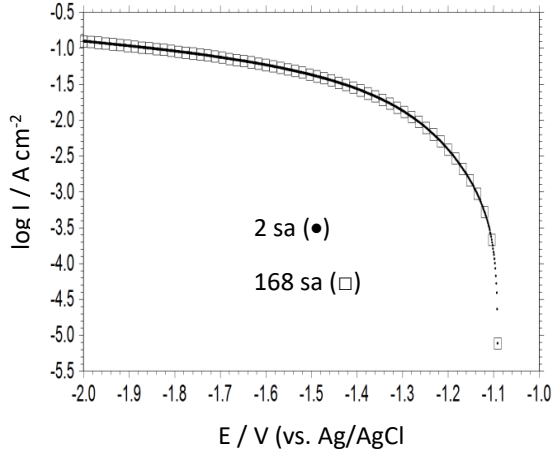
Katot	$I / \text{mA cm}^{-2}$		
	-0,100 V	-0,200 V	-0,300 V
Cu	0,07	0,33	2,71
Cu/Ni	0,15	1,69	13,93
Cu/NiCo	0,94	6,69	29,21
Cu/NiBi	0,83	5,75	28,72
Cu/NiCoBi	7,67	51,08	89,21

Tablo 2’de en yüksek akım yoğunluğu değerleri NiCoBi üçlü kaplama için elde edilmiştir. Cu/NiCoBi’nin zamanla değişen elektrokatalitik etkisinin belirlenmesi için elektroliz sistemine sabit akım yoğunluğu (100 mA cm^{-2}) 168 saat boyunca uygulanmıştır ve farklı zaman aralıklarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 2’de sunulmuştur.

Şekil 2’de görüldüğü gibi 2-168 saat elektroliz işlemleri sonunda Cu/NiCoBi kararlılığını korumuştur. Her iki sistemde de akım yoğunluğu değerlerinin stabil olduğu görülmektedir. Şekil 2’de belirlenen Tafel eğimi yaklaşık 98 mV/dec ‘dir.

Alkali ortamda hidrojen gazı çıkış reaksiyonunun mekanizması aşağıdaki şekilde verilebilir [14].





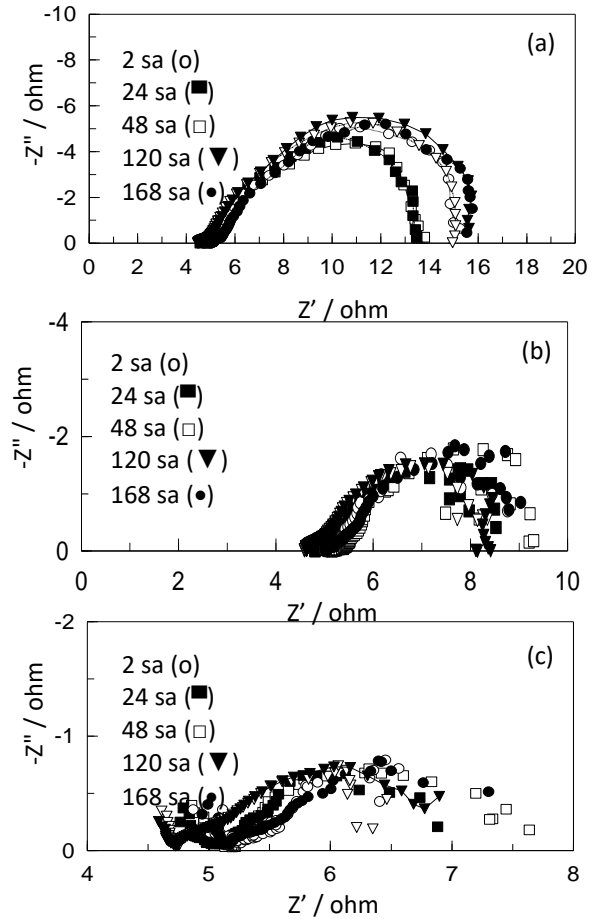
Şekil 2. Cu/NiCoBi'nin farklı sürelerde elektrolizi sonrasında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.

Burada, $M-H_2O$ ve $M-H_{ads}$ etkileşimlerinin kuvveti reaksiyon mekanizması ve hızında önemli bir rol oynamaktadır. Hem Volmer-Heyrovsky hem de Volmer-Tafel reaksiyonu mekanizmaları $M-H_{ads}$ oluşumunu ve ardından ayrışmayı gerektirir. M ile H_2O etkileşiminin ise suyun ayrışarak, hidrojen çıkışını kolaylaştıracak kadar güçlü olması gerekir. Bununla birlikte, bu etki bir sonraki basamakları daha yavaş hale getirebilir. $M-H$ etkileşimi hidrojen gazının desorpsiyonunu engelleyecek kadar güçlü olmamalıdır. Önerilen mekanizmalarda görüldüğü gibi adsorplanan hidrojen (H_{ads}) ile metal arasındaki bağ enerjisi oldukça önemlidir. Bazı metallerin üzerinde hidrojen gazı üretimi sırasında gerçekleşen yük değişimi akım yoğunlukları, $M-H$ bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilirse volkan eğrisi olarak adlandırılan eğri elde edilir. $M-H$ bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu, önce artmakta sonra azalmaktadır. Buna göre en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ir, Rh gibi metallerdir. Bu metallerin elektrokatalitik özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir. Fermi enerjisi ve diğer parametrelerden elde edilen korelasyonlar sonucunda; geçiş metallerinin alaşımlarında yüksek katalitik etki görülmektedir. Hidrojen elektrotu olarak birkaç geçiş metal alaşımı belirlenmiştir. Bunların arasında nikel ve nikel temelli alaşımlar yüksek bir katalitik etkiye sahiptir. Nikelin, kobalt ve bizmut metalleri gibi

metaller ile birlikte kullanıldığı kaplamalarda hidrojen gazı üretiminin ve etkinliğinin daha yüksek olacağı düşünülmektedir.

Cu/NiCoBi için 2-168 saat boyunca farklı aşırı gerilimlerde elde edilen elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri Şekil 3'de sunulmaktadır.

Şekil 3'de görüldüğü gibi artan katodik aşırı gerilim ile saptanan direnç değerleri azalma yönünde değişim göstermektedir ve elde edilen Nyquist eğrileri katodik polarizasyon eğrileri ile uyum içerisinde. Buna göre; 2-168 saat elektroliz işlemleri sonunda Cu/NiCoBi kararlılığını korumuştur. Şekil 3'de, artan aşırı gerilimlerde, direnç değerlerinin azaldığı görülmektedir özellikle -0,200 V ve -0,300 V değerleri için düşük frekans bölgesindeki saçılmalar elektrot yüzeyinden çıkan hidrojen gazından kaynaklanabilir [12].



Şekil 3. Cu/NiCoBi'nin farklı sürelerde ve farklı aşırı gerilimlerde -0.100 V (a), -0.200 V (b) -0.300 V (c) elde edilen Nyquist eğrileri

4. Tartışma

Sonuç olarak, NiCoBi üçlü kaplama Cu ve diğer ikili kaplamalara kıyasla alkali suyun elektrolizi ile hidrojen gazı eldesinde yüksek bir etkinlik göstermiştir. Cardona ve ark. [15]'a göre Ni ve Ni içeren kaplamaların (NiCo, NiCo-Zn), katot olarak kullanıldığı alkali elektroliz hücrelerinde -250 mA cm^{-2} sabit akım yoğunluğunda en düşük yaklaşık aşırı gerilimi $0,138 \text{ V}$ olarak belirlenmiştir. NiFe_2O_4 elektrotun kullanıldığı alkali elektroliz hücresinde ise $1,85 \text{ V}$ 'da belirlenen en yüksek akım yoğunluğu -125 mA cm^{-2} 'dir. Solmaz ve ark. [10]'a göre Cu/NiCo-Zn için $-0,100 \text{ V}$ 'da elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümlerinden belirlenen direnç değeri, 24 saat sonunda $13,74 \text{ ohm}$ iken bu çalışmada ise Şekil 2'de $-0,100 \text{ V}$ 'da Cu/NiCoBi'nin 24 saattlik elektroliz süresi sonunda direncinin $9,25 \text{ ohm}$ olduğu görülmektedir. Daha düşük direnç daha yüksek katalitik etkinliği ifade etmektedir. NiCoBi üçlü kaplamanın diğer ikili kaplamalara kıyasla daha yüksek performans göstermesinin nedeni Ni, Co ve Bi arasındaki sinerjistik etki ile açıklanabilir [16].

5. Teşekkür

Çukurova Üniversitesi ve Prof.Dr. Birgül YAZICI, Prof.Dr. Gülfeza KARDAŞ'a teşekkür ederiz.

6. Kaynaklar

- Chanda, D., Hnat, J., Paidar, M., Schauer, J., and Bouzek, K. (2015). Synthesis and characterization of NiFe_2O_4 electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in alkaline water electrolysis using different polymer binders. *Journal of Power Sources*, **285**: 217-226.
- Chen, Z., Ma, Z., Song, J., Wang, L., and Shao, G. (2016). Novel one-step synthesis of wool-ball-like Ni-carbon nanotubes composite cathodes with favorable electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Journal of Power Sources*, **34**: 86-96.
- Diaz, L.A., Hnat, J., Heredia, N., Bruno, M.M., Viva, F.A., Paidar, M., Corti, H.R., Bouzek, K. and Abuin, G.C. (2016). Alkali doped poly (2,5-benzimidazole) membrane for alkaline water electrolysis: Characterization and performance. *Journal of Power Sources*, **312**: 128-136.
- Solmaz, R., Döner, A., Doğrubaş, M., Erdoğan, İ.Y. and Kardaş, G. (2016). Enhancement of electrochemical activity of Raney type NiZn coatings by modifying with PtRu binary deposits: Application for alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**: 1432-1440.
- Ma, Z., Li, R., Wang, M., Meng, H., Zhang, F., Bao, X.Q., Tang, B. and Wang, X. (2016). Self-supported porous Ni-Fe-P composite as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in both acidic and alkaline medium. *Electrochimica Acta*, **219**: 194-203.
- Müller, C.I., Sellschopp, K., Tegel, M., Rauscher, T., Kieback, B. and Röntzsch, L. (2016). The activity of nanocrystalline Fe-based alloys as electrode materials for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources*, **304**: 196-206.
- Fiegenbaum, F., Souza, M.O., Becker, M.R., Martini, M.A. and Souza, R.F. (2015). Electrocatalytic activities of cathode electrodes for water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid as electrolyte. *Journal of Power Sources*, **280**: 12-17.
- Tufa, R.A., Rugiero, E., Chanda, D., Hnat, J., Baak, W., Veerman, J., Fontananova, E., Profio, G.D., Drioli, E., Bouzek, K. and Curcio, E. (2016). Salinity gradient power reverse electrodialysis and alkaline polymer electrolyte water electrolysis for hydrogen production. *Journal of Membrane Science*, **514**: 155-164.
- Suermann, M., Schmidt, T.J. and Büchi, F.N. (2016). Cell Performance Determining Parameters in High Pressure Water Electrolysis. *Electrochimica Acta*, **211**: 989-987.
- Solmaz, R., Döner, A., Şahin, İ., Yüce, A.O., Kardaş, G., Yazıcı, B. and Erbil, M. (2009). The stability of NiCoZn electrocatalyst for hydrogen evolution activity in alkaline solution during long-term electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**: 7910-7918.
- Lupi, C., Dell'era, A., Pasquali, M. (2014). In situ activation with Mo of Ni-Co alloys for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**: 1932-1940.
- Mert, M.E. and Kardaş, G. (2011). Electrocatalytic behaviour of NiBi coatings for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**: 9191-9194.
- Yazıcı, B., Tatlı, G., Galip, H., Erbil, M. (1995). Investigation of Suitable Cathodes for the Production of Hydrogen Gas by Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **20**: 957-965.

14. Bockris, J.O.M., Reddy, A.K.N. (1923). Modern electrochemistry. Kluwer Academic Plenum Publishers, 1670-1671.
15. Cardona, I.H., Ortega, E. and Herranz, V.P. (2011). Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits. *Electrochimica Acta*, **56**: 1308-1315.
16. Santos, D.M.F., Sequeira, C.A.C. and Figueiredo, J.L. (2013). Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Quimica Nova*, **36 (8)**: 1176-1193.