

Reakcija razvijanja vodika na Ni-Mo katodi

Matuzić, Lucija

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:916855>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-06**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

REAKCIJA RAZVIJANJA VODIKA NA Ni-Mo KATODI

ZAVRŠNI RAD

LUCIJA MATUZIĆ
MATIČNI BROJ: 1502

Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER ZAŠTITA OKOLIŠA

REAKCIJA RAZVIJANJA VODIKA NA Ni-Mo KATODI

ZAVRŠNI RAD

LUCIJA MATUZIĆ
MATIČNI BROJ: 1502

Split, rujan 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ORIENTATION ENVIRONMENTAL PROTECTION

HYDROGEN EVOLUTION REACTION ON Ni-Mo CATHODE

BACHELOR THESIS

LUCIJA MATUZIĆ

Parent number: 1502

Split, September 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet
Preddiplomski studij Kemijske tehnologije, smjer Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Primijenjena kemija
Znanstveno polje: Kemija
Tema rada je prihvaćena na 25., izvanrednoj sjednici održanoj 18. ožujka 2022. godine
Mentor: prof. dr. sc. Zoran Grubač

Reakcija razvijanja vodika na Ni-Mo katodi

Lucija Matuzić, 1502

Sažetak:

Metodama cikličke voltametrije, kvazipotenciostatske linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije proučavana je elektrokatalitička aktivnost Ni-28Mo elektrode za reakciju razvijanja vodika. Mjerenja su izvedena u 0.5 mol dm⁻³ otopini NaOH pri temperaturi od 20 °C. Ciklički voltamogram snimljen je u širokom području potencijala i jasno ukazuje na potencijale pri kojima dolazi do nastanka te redukcije metalnih oksida i hidroksida. Elektrokatalitička aktivnost elektrode iskazana je katalitičkim parametrima gustoće struje izmjene j_0 i Tafelovog katodnog nagiba b_k koji su određeni kvazipotenciostatskom linearnom polarizacijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Uz pomoć modificiranog Randlesovog ekvivalentnog električnog kruga matematički su usklađeni spektri dobiveni elektrokemijskom impedancijom, a hrapavost elektrode određena je iz vrijednosti kapaciteta dvostrukog sloja izračunate upotrebom Brugove jednadžbe. Dobiveni rezultati impedancije pokazali su dobro slaganje s rezultatima kvazipotenciostatske linearne polarizacije, a Tafelovi nagibi potvrđuju da se reakcija razvijanja vodika odvija po Volmer-Heyrovski mehanizmu te da je brzina ukupne reakcije određena reakcijom Heyrovskog.

Ključne riječi: nikal, molibden, reakcija razvijanja vodika, elektrokatalitička aktivnost

Rad sadrži: 33 stranice, 19 slika, 4 tablice, 0 priloga, 15 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Senka Gudić
2. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović
3. prof. dr. sc. Zoran Grubač

Datum obrane: 20. rujna 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate study of Chemical Technology, Orientation Environmental Protection

Scientific area: Applied Chemistry
Scientific field: Chemistry
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25.
Mentor: Zoran Grubač, PhD, Professor

Hydrogen Evolution Reaction On Ni-Mo Cathode

Lucija Matuzić, 1502

Abstract:

Cyclic voltammetry, quasipotentiostatic linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy were methods used in the study of electrocatalytic activity of the Ni-28Mo electrode for the hydrogen evolution reaction. The measurements were performed in a 0.5 mol dm⁻³ NaOH solution at a temperature of 20 °C. The cyclic voltammogram was recorded over a wide range of intervals and clearly shows the potentials that lead to the formation and reduction of metal oxides and hydroxides. Electrocatalytic activity of the electrode is expressed by the catalytic parameters of the current density exchange j_0 and the Tafel cathodic slope b_k which were determined by quasipotentiostatic linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Using a modified Randles equivalent electric circuit, spectra obtained by electrochemical impedance were matched, and roughness of the electrode was determined from the value of the double layer capacity using Brug equation. The obtained impedance results were matching with the results of quasipotentiostatic linear polarization, and the Tafel slopes confirmed that the hydrogen evolution reaction takes place according to Volmer-Heyrovski mechanism and that the speed of the overall reaction is determined by the Heyrovski reaction.

Keywords: nickel, molybdenum, hydrogen evolution reaction, electrocatalytic activity

Thesis contains: 33 pages, 19 figures, 4 tables, 0 supplements, 15 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Senka Gudić, PhD, full prof.
2. Ladislav Vrsalović, PhD, full prof.
3. Zoran Grubač, PhD, full prof.

Defence date: September 20, 2022

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in the Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Zorana Grubača, u razdoblju od veljače do rujna 2022. godine.

ZAHVALA

Htjela bih se zahvaliti svom mentoru prof. dr. sc. Zoranu Grubaču na strpljenju, pružanju savjeta te na stručnoj pomoći prilikom izrade ovog rada.

Zahvalu upućujem svim prijateljima, cimerima i kolegama s fakulteta koji su mi puno pomogli, olakšali mi i uljepšali vrijeme tijekom studija.

Veliko hvala cijeloj mojoj obitelji koja mi je pružala podršku, a posebno mojim roditeljima kojima pripisujem najveću zaslugu za postignut uspjeh.

Hvala svima koji su bili tu uz mene!

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti Ni-28Mo elektrodu za elektrokemijska mjerenja.
2. Metodama cikličke voltametrije, linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitati elektrokatalitičku aktivnost za reakciju razvijanja vodika pripremljene elektrode u otopini NaOH koncentracije 0.5 mol dm^{-3} .

SAŽETAK

Metodama cikličke voltametrije, kvazipotenciostatske linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije proučavana je elektrokatalitička aktivnost Ni-28Mo elektrode za reakciju razvijanja vodika. Mjerenja su izvedena u 0.5 mol dm⁻³ otopini NaOH pri temperaturi od 20 °C. Ciklički voltamogram snimljen je u širokom području potencijala i jasno ukazuje na potencijale pri kojima dolazi do nastanka te redukcije metalnih oksida i hidroksida. Elektrokatalitička aktivnost elektrode iskazana je katalitičkim parametrima gustoće struje izmjene j_0 i Tafelovog katodnog nagiba b_k koji su određeni kvazipotenciostatskom linearnom polarizacijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Uz pomoć modificiranog Randlesovog ekvivalentnog električnog kruga matematički su usklađeni spektri dobiveni elektrokemijskom impedancijom, a hrapavost elektrode određena je iz vrijednosti kapaciteta dvostrukog sloja izračunate upotrebom Brugove jednadžbe. Dobiveni rezultati impedancije pokazali su poklapanje s rezultatima kvazipotenciostatske linearne polarizacije, a Tafelovi nagibi potvrđuju da se reakcija razvijanja vodika odvija po Volmer-Heyrovski mehanizmu te da je brzina ukupne reakcije određena reakcijom Heyrovskog.

Ključne riječi: nikal, molibden, reakcija razvijanja vodika, elektrokatalitička aktivnost

SUMMARY

Cyclic voltammetry, quasipotentiostatic linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy were methods used in the study of electrocatalytic activity of the Ni-28Mo electrode for the hydrogen evolution reaction. The measurements were performed in a 0.5 mol dm^{-3} NaOH solution at a temperature of 20°C . The cyclic voltammogram was recorded over a wide range of intervals and clearly shows the potentials that lead to the formation and reduction of metal oxides and hydroxides. Electrocatalytic activity of the electrode is expressed by the catalytic parameters of the current density exchange j_0 and the Tafel cathodic slope b_k which were determined by quasipotentiostatic linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Using a modified Randles equivalent electric circuit, spectra obtained by electrochemical impedance were matched, and roughness of the electrode was determined from the value of the double layer capacity using Brug equation. The obtained impedance results were matching with the results of quasipotentiostatic linear polarization, and the Tafel slopes confirmed that the hydrogen evolution reaction takes place according to Volmer-Heyrovski mechanism and that the speed of the overall reaction is determined by the Heyrovski reaction.

Keywords: nickel, molybdenum, hydrogen evolution reaction, electrocatalytic activity

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Vodikova ekonomija.....	2
1.2. Elektroliza.....	3
1.2.1. Proces elektrolize vode	3
1.3. Katalizatori za reakcije razvijanja vodika	5
1.4. Nikal.....	6
1.5. Molibden	8
2. EKSPERIMENTALNI DIO	11
2.1. Elektrokemijski reaktor	11
2.2. Aparatura.....	12
3. REZULTATI.....	14
3.1. Ciklička voltometrija.....	14
3.2. Linearna polarizacija.....	15
3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	15
4. RASPRAVA	25
4.1. Ciklička voltometrija.....	25
4.2. Linearna polarizacija.....	26
4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	28
5. ZAKLJUČAK	32
LITERATURA.....	33

UVOD

Reakcija razvijanja vodika (HER) jedna je od najčešće proučavanih elektrokemijskih reakcija i poznata je još od 18. stoljeća. Iako elektroliza vode nije najjeftinija metoda proizvodnje vodika, tom se metodom dobiva vodik vrlo visoke čistoće koji sagorijevanjem ne zagađuje okoliš. Industrijski se vodik u početku dobivao redukcijom na elektrodama od mekog čelika i nikla u lužnatom mediju.

Najaktivniji metalni katalizatori za reakciju razvijanja vodika su metali iz platinske skupine (Pt, Re, Rh, Ir), nakon kojih slijede prijelazni metali (Au, Ni, Co, Fe, Cu). Metali iz platinske skupine se u industrijskim procesima zbog svoje visoke cijene nastoje zamijeniti jeftinijim katalizatorima.

Nikal i elektrode na bazi nikla su među najboljim materijalima za elektrolizu vode u alkalnim medijima zbog relativno visoke aktivnosti i kemijske stabilnosti. Poznato je da katalitička aktivnost nikla prema reakciji razvijanja vodika može biti povećana ili povećanjem površine (povećanjem hrapavosti) ili legiranjem nikla uglavnom prijelaznim elementima sa ciljem dobivanja elektroda optimalnih adsorpcijskih karakteristika. Elektrokatalitička aktivnost ovisi o toplini adsorpcije intermedijera na elektrodnoj površini. Kombinacija dvaju metala sa dvije strane poznate „vulkanske krivulje“ može rezultirati povećanom aktivnošću. Poznato je da intrinzična aktivnost nikla može biti povećana legiranjem nikla metalima kao što su molibden, kobalt, željezo i volfram.^[1] Stoga je u ovom radu istraživana intrinzična aktivnost Ni-28Mo legure prema reakciji razvijanja vodika metodama cikličke voltametrije, linearne polarizacije te elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

1. OPĆI DIO

1.1. Vodikova ekonomija

Današnji energetske i prometni sektori temelje se uglavnom na upotrebi fosilnih goriva kao izvora energije. S obzirom na kontinuirani rast svjetske populacije, kao i progresivnu industrijalizaciju, očekuje se i daljnji porast globalne potražnje za energijom. Prekomjerna upotreba fosilnih goriva ekološki je neprihvatljiva iz razloga što se njihovim izgaranjem u atmosferu ispuštaju velike količine CO₂, što uz emisiju ostalih stakleničkih plinova uzrokuje promjenu klimatskih uvjeta te se ubrzava efekt globalnog zatopljenja. Isto tako, njihova je upotreba ograničena pa se zbog toga javlja i potreba za energetske tranzicijom koja podrazumijeva postupnu transformaciju energetske sektora u smislu napuštanja upotrebe fosilnih goriva i prelaska na neke druge, obnovljive, čiste izvore energije.

Jedno od takvih alternativnih goriva je vodik, koji se zbog svojih iznimnih karakteristika smatra energentom budućnosti. Od fosilnih se goriva on razlikuje po tome što ne sadrži ugljik pa se njegovom upotrebom ne emitira CO₂ u atmosferu te je kao gorivo potpuno čist. Velika je prednost upotrebe vodika kao goriva i ta što je on neograničeno pristupačan. Kako bi se ublažio globalni problem onečišćenja okoliša i klimatskih promjena, provodi se sve više istraživanja koja se bave primjenom vodika kao izvora energije.

Postoje različite vrste vodika koje su kategorizirane prema vrsti proizvodnog procesa i emisijama stakleničkih plinova. Danas se vodik uglavnom proizvodi iz prirodnog plina u sklopu industrijskih postrojenja. Takav vodik naziva se „sivim vodikom“. Čisti vodik („obnovljivi vodik“ ili „zeleni vodik“) proizvodi se pak elektrolizom vode upotrebom električne energije iz obnovljivih izvora, a tijekom njegove proizvodnje u okoliš se ne ispuštaju staklenički plinovi. „Sivi vodik“ proizveden iz fosilnih goriva u postrojenjima mogao bi se zamijeniti „obnovljivim vodikom“. Naime, „obnovljivi vodik“ može se dobiti korištenjem vjetroturbina, hidroelektrana ili solarnih panela kod kojih se sunčeva energija pretvara u električnu energiju koja pokreće elektrolizator. Odabrane tehnologije proizvodnje i korištenja vodika predstavljaju zatvoreni kružni ciklus vodika u prirodi bez popratnih štetnih emisija u okoliš. To se osigurava na način da se vodik, dakle,

proizvodi procesom elektrolize vode u elektrolizatoru korištenjem obnovljivih izvora energije, a pohranjuje se i koristi u vodikovim gorivnim člancima.^[2]

Trenutačno vodik ima tek neznatnu ulogu u ukupnoj opskrbi energijom, međutim, očekuje se da će vodik u budućnosti omogućiti promet bez emisija, grijanje i industrijske procese, kao i skladištenje energije bez emisija. S obzirom na njegova svojstva, vodik je dobro gorivo, jer njegova uporaba u energetske svrhe ne uzrokuje emisije stakleničkih plinova (voda je jedini nusproizvod procesa), može se upotrebljavati za proizvodnju drugih plinova, kao i tekućih goriva, a već postojeća infrastruktura (za prijevoz i skladištenje plinova) može se prenamijeniti za vodik.^[3]

1.2. Elektroliza

Elektrolizom nazivamo elektrokemijski proces koji se odvija dovođenjem električne energije nekom sustavu pomoću elektroda pri čemu se razlaže elektrolit. Za proces elektrolize potrebno je imati: elektrode na kojima se odvijaju kemijske (redoks) reakcije, elektrolit, izvor istosmjerne struje te spojne žice koje omogućavaju protok elektrona.

Kationi (pozitivno nabijeni ioni) u procesu elektrolize gibaju se usmjereno prema katodi koja predstavlja negativan pol, a anioni (negativno nabijeni ioni) gibaju se usmjereno prema anodi koja predstavlja pozitivan pol. Tijekom procesa, kationi se reduciraju, odnosno primaju elektrone od katode, dok se anioni oksidiraju, odnosno oni otpuštaju elektrone anodi.

1.2.1. Proces elektrolize vode

Elektroliza vode je proces u kojem se voda razdvaja na vodik i kisik dovođenjem električne energije. Proces elektrolize vode može se odvijati u lužnatom ili kiselom mediju.

U lužnatom mediju, procese elektrolize vode opisan je jednadžbama (1) i (2):



Proces elektrolize vode u kiselom je mediju pak opisan jednadžbama (3) i (4):



Ukupna reakcija u oba slučaja glasi:



Napon elektrolizatora (ukupne reakcije) definiran je kao:

$$U = \Delta E = E_{\text{red}} - E_{\text{oks}} \quad (6)$$

i u oba slučaja iznosi -1.23 V. Tako negativan napon ukazuje na činjenicu da proces elektrolize vode nije spontan. Ovaj napon naziva se reverzibilnim naponom, a da bi se proces elektrolize vode uopće mogao odvijati, napon na elektrolizatoru mora biti bar malo veći od reverzibilnog napona.^[4]

Da bi se proces elektrolize vode mogao odvijati određenom brzinom potrebna je dovoljna snaga električne energije. Naime, pri provođenju elektrolize potrebno je savladati otpor strujnog kruga sustava, otpor prijenosa mase zajedno s prijenosom iona u elektrolitu te otpor mjehurića proizvedenih plinova koji prekrivaju površinu elektroda i membrane. Zbroj svih tih otpora može se prikazati jednadžbom:^[5]

$$R_{\text{uk}} = R_1 + R_a + R_{\text{O}_2} + R_i + R_d + R_{\text{H}_2} + R_k + R_2 \quad (7)$$

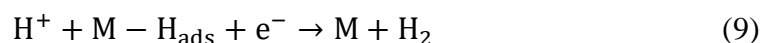
gdje su: R_{uk} / Ω – ukupni otpor u procesu elektrolize, R_1 / Ω – električni otpor pri protjecanju električne struje kroz spojeve na anodi, R_a / Ω – otpor anode, R_{O_2} / Ω – otpor proizvedenog kisika, R_i / Ω – otpor prijenosu iona, R_d / Ω – otpor membrane, R_{H_2} / Ω – otpor proizvedenog vodika, R_k / Ω – otpor katode, R_2 / Ω – električni otpor pri protjecanju električne struje kroz spojeve na katodi.

1.3. Katalizatori za reakcije razvijanja vodika

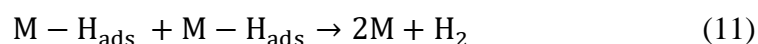
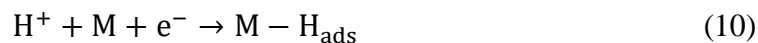
U posljednje su vrijeme reakcije razvijanja vodika intenzivno proučavane jer su one vrlo važne u suvremenoj elektrokemiji. Tako je primijećeno da prenapon potreban za nastajanje plinovitog vodika jako varira ovisno o izboru katodnog materijala. Također, o izboru katodnog materijala ovise i nagib Tafelovog pravca, red reakcije i gustoća struje izmjene. Izlučivanje vodika na katodi ispitivao je Tafel te je on ujedno na tom procesu uočio i pojavu logaritamske ovisnosti struje i prenapona. Izlučivanje vodika sporedna je reakcija u mnogim katodnim sintezama i procesima elektrodepozicije metala.

Najveći dio elektrokemijskih reakcija odvija se u vodenim otopinama, kod kojih je moguća katodna reakcija razvijanja vodika. Takva elektrodna reakcija izlučivanja vodika može se razmatrati preko dva mehanizma:

1) mehanizam Volmer-Heyrovsky (elektrokemijski mehanizam)



2) mehanizam Volmer-Tafel (katalitički mehanizam)



U oba se mehanizma odvijaju formiranje i pucanje M-H veze, a do najveće brzine reakcije razvijanja vodika će doći na metalima gdje je ta M-H veza srednje jakosti i gdje postoji znatna prekrivenost adsorbiranim vodikom. Takva ovisnost gustoće struje izmjene za reakciju razvijanja vodika o Gibbsovoj energiji adsorpcije vodikovog atoma može se prikazati „vulkanskom krivuljom“.

Platinski se metali smatraju vrlo dobrim katalizatorima za reakciju razvijanja vodika. Idealni primjeri materijala su metali s visokim prenaponom za vodik kao što su živa, kadmij i olovo u slučajevima kada je razvijanje vodika neželjena sporedna reakcija. Metali poput volframa, tantala, niobija, molibdena i titanija zbog jake M-H veze pak stvaraju stabilne hidride te se primjenjuju za skladištenje vodika.^[6]

1.4. Nikal

Nikal (šved. nickel, odnosno kopparnickel, u prijevodu bakreni zloduh, s obzirom da izgleda poput bakra) je kemijski element kojemu je relativna atomska masa 58.693 i kojemu pripada atomski broj 28. Simbol nikla je Ni, kao početak novolatinske riječi nichelium. Nikal je veoma važan sastojak Zemljine jezgre, kao i većine meteorita. Najznačajnije su niklene rude garnijerit $[(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, pentlandit $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$ te nikelin, odnosno niklov arsenid (NiAs). Gustoća nikla je 8.9 g cm^{-3} , a temperatura vrelišta mu je na $1455 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nikal je metal srebrnobijele boje, teško se tali, veoma je žilav, ali se jednostavno kuje, zavaruje, valja i moguće ga je polirati do visokog sjaja i izvlačiti u žice. Ima izvrsnu električnu i toplinsku provodnost. Dosta brzo stupa u reakciju s oksidirajućim kiselinama, ali zato se u koncentriranoj dušičnoj kiselini pasivira. Nikal se metalurški dobiva iz koncentriranih ruda višestrukim taljenjem i oksidacijom, čime nastaje sulfidni kamenac koji prženjem prelazi u oksid, a zatim se reducira u metalni nikal. Mondovim postupkom iz sirovog se metala dobiva vrlo čisti nikal.^[7]

Zbog odlične otpornosti na koroziju, nikal ima široku primjenu za pripravu slitina, u postupcima niklanja i platiniranja drugih metala koji služe za izradu opreme koja se koristi u kemijskoj industriji, u brodogradnji kod konstrukcijskih dijelova, prehrambenoj industriji, itd. Najširu primjenu nikal ipak ima u proizvodnji čelika (nehrđajućih i vatrootpornih), a dosta se upotrebljava i u proizvodnji akumulatora te kao katalizator u reakcijama hidrogenacije.

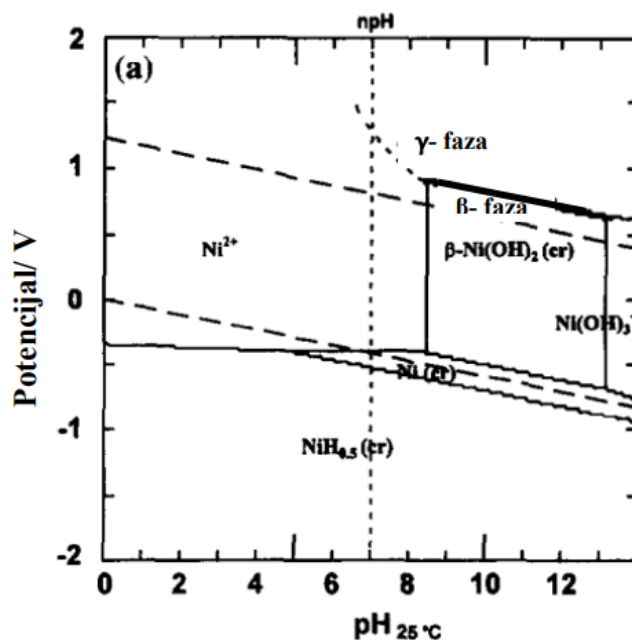
Za proučavanje korozije i ponašanja mnogih legura nikla otpornih na koroziju posebno su korisni Pourbaixovi dijagrami, odnosno pH-potencijal dijagrami koji prikazuju fazne ravnoteže u elektrokemijskim sustavima. Iz analize Pourbaixova dijagrama za nikal pri temperaturama $25\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ i koncentracijama od $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ i $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ može se vidjeti da su termodinamički stabilni čvrsti spojevi nikla u ravnotežama vodenih otopina: $\text{NiH}_{0.5}$, $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{NiO}$ i viši oksidi (β i γ faze). Niklov monoksid nije stabilan pri temperaturama ispod $200 \text{ }^\circ\text{C}$ zbog stabilnosti hidroksida. U prvom stupnju hidrolize, NiOH^+ prevladava samo pri koncentraciji $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ i temperaturama $100\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$. Nenabijeni kompleks $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{aq})$ prevladava pri koncentraciji $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ i

temperaturama oko 200 °C. Četvrti stupanj hidrolize, $\text{Ni}(\text{OH})_2^-$ ne prevladava pri $\text{pH} \leq \text{pK}_w$.^[8]

Uravnotežene redoks reakcije i iznosi standardnih redukcijskih potencijala za određenu reakciju prikazani su u tablici 1.1.

Tablica 1.1. Vrijednosti standardnih redukcijskih potencijala za nikal

Reakcija	E^0 / V
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s})$	- 0.250
$\text{NiO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.593
$\text{NiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^-$	+0.49
$\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ni}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.753
$\text{Ni}_3\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{HNO}_2^- + \text{H}^+$	- 0.718
$\text{Ni}_3\text{O}_4(\text{s}) + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Ni}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.977
$\text{HNO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.648



Slika 1.1. Pourbaixov dijagram za nikal pri 25 °C.

1.5. Molibden

Molibden (klas. lat. molybdaena, olovni sjajnik, iz razloga što se ruda molibdenita nerijetko zamijenjivala s olovnim rudama) je kemijski element relativne atomske mase 95.94 i atomskog broja 42. Simbol za molibden, Mo, uzet je iz latinske riječi molybdenum. Najvažnije molibdenove rude su vulfenit, odnosno olovni molibdat, PbMoO_4 te molibdenit (molibdenov disulfid), MoS_2 , koji se još naziva i molibdenski sjajnik. Molibdena u prirodi nema u elementarnom stanju, već postoji samo u spojevima. Iznimno je važan esencijalni mikroelement, dio je biljnih i životinjskih organizama u kojima se nalazi u tragovima, a općenito je veoma bitan za život na Zemlji iz razloga što se nalazi u enzimima koji kod biljaka kataliziraju biološku fiksaciju atmosferskog dušika uz pomoć mikroorganizama.

U elementarnom stanju, molibden je prilično tvrd, ali krhak, rastezljiv, srebrnosivi metal kojemu su temperature tališta (oko 2600 °C) i vrelišta (oko 4600 °C) vrlo visoke. Gustoća molibdena je 10.22 g cm⁻³, postojan je na zraku, lako stupa u reakciju s koncentriranom i vrućom sumpornom kiselinom, razrijeđenom dušičnom kiselinom i zlatotopkom. Također, lako reagira i s talinama kalijeva nitrata i natrijeva hidroksida, a s fluorom stupa u reakciju već i na sobnoj temperaturi. Otporan je prema lužinama. Praškasti molibden može se dobiti iz molibdenita oksidacijom pri čemu nastaje molibdenov trioksid, koji se reducira vodikom i zatim se prevodi u metalni, čvrsti oblik.

Molibden kao metal ima iznimno široku primjenu, u raznim industrijama kao što su raketna, zrakoplovna, nuklearna i vojna te elektroindustrija, u izradi dijelova koji su otporni na koroziju i vrlo visoke temperature. Upotrebljava se u proizvodnji elektroda, otpornika, žarnih niti u žaruljama, u proizvodnji stakla, rendgenskih cijevi zrakoplovnih motora, itd. Kao i kod nikla, najveći se dio molibdena koristi u legurama s željezom, u obliku feromolibdena, za dobivanje konstrukcijskih čelika i kao sastojak nehrđajućih i alatnih čelika.^[7]

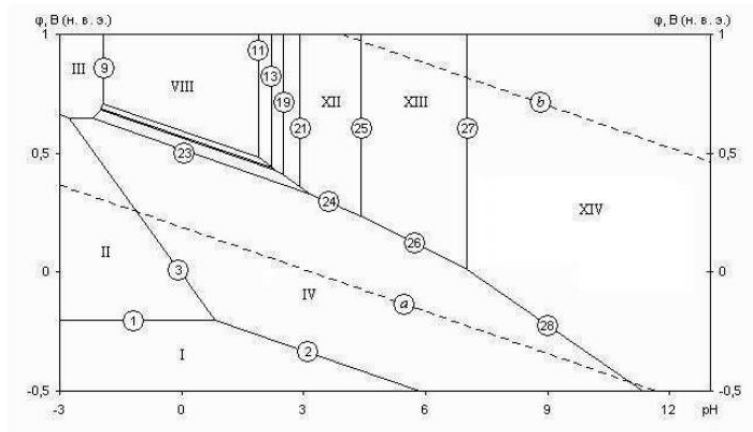
Pourbaixov, odnosno pH-potencijal dijagram za sustav Mo-H₂O pri 25 °C prikazan je na slici 1.2. Prilikom formiranja dijagrama u obzir su uzeti samo najstabilniji nehidratizirani oksidi. Molibden ne formira hidrokside, a mogući hidratizirani oblici oksida su $\text{MoO}_2(\text{OH})$, $\text{MoO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (ili H_2MoO_4), koji se ne uzimaju u obzir iz razloga što su metastabilni. Na dijagramu je prikazano 14 područja stabilnosti pojedinih faza: I – Mo; II – Mo^{3+} ; III – MoO_2^{2+} ; IV – MoO_2 ; V – Mo_4O_{11} ; VI – Mo_8O_{23} ; VII – Mo_9O_{26} ;

VIII – MoO₃; IX – H₂Mo₈O₂₆²⁻; X – HMo₈O₂₆³⁻; XI – Mo₈O₂₆⁴⁻; XII – H₂Mo₇O₂₄⁴⁻; XIII – Mo₇O₂₄⁶⁻; XIV – MoO₄²⁻. Područje I je područje molibdenove termodinamičke stabilnosti. Područja II i III su područja aktivne korozije, gdje dolazi do prelaska molibdena u otopinu u obliku Mo³⁺ ili MoO₂²⁺ kationa. Faze oksida postaju termodinamički stabilne pri vrijednostima potencijala i pH koje odgovaraju područjima IV–VIII. Zaštitni oksidni film stvara se na metalnoj površini i on sprječava daljnju oksidaciju. To su područja molibdenove pasivnosti. Područja IX-XIV su područja molibdenove transpasivnosti, u kojima dolazi do daljnje oksidacije i prelaska u otopinu u obliku aniona. Zaključci koji se mogu izvući iz Pourbaixova dijagrama su da molibden ima vrlo usko područje aktivnog otapanja, s obzirom da kationi postoje samo u veoma kiselim sredinama. Međutim, područje pasivnosti je isto prilično malo, a što su uvjeti više alkalni, područje transpasivnosti se širi i to ograničava upotrebu molibdena u jako alkalnim sredinama.^[9]

Uravnotežene redoks reakcije i iznosi standardnih redukcijskih potencijala za određenu reakciju prikazani su u tablici 1.2.:

Tablica 1.2. Vrijednosti standardnih redukcijskih potencijala za molibden

Reakcija	E ⁰ / V
Mo ^{VI} + e ⁻ ⇌ Mo ^V	+0.43
Mo ^{III} + 3e ⁻ ⇌ Mo(s)	- 0.2
H ₂ MoO ₄ (aq) + 2H ⁺ + e ⁻ ⇌ MoO ₂ ⁺ + 2H ₂ O	+0.4
HMoO ₄ ⁻ + 3H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ MoO ₂ + 2H ₂ O	+0.429
MoO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ MoO ₂ + 2H ₂ O	+0.606
HMoO ₄ ⁻ + 7H ⁺ + 3e ⁻ ⇌ Mo ³⁺ + 4H ₂ O	+0.390
MoO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 3e ⁻ ⇌ Mo ³⁺ + 4H ₂ O	+0.508
MoO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ Mo(s) + 4H ₂ O	+0.154
MoO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O + 6e ⁻ ⇌ Mo(s) + 8OH ⁻	- 1.05

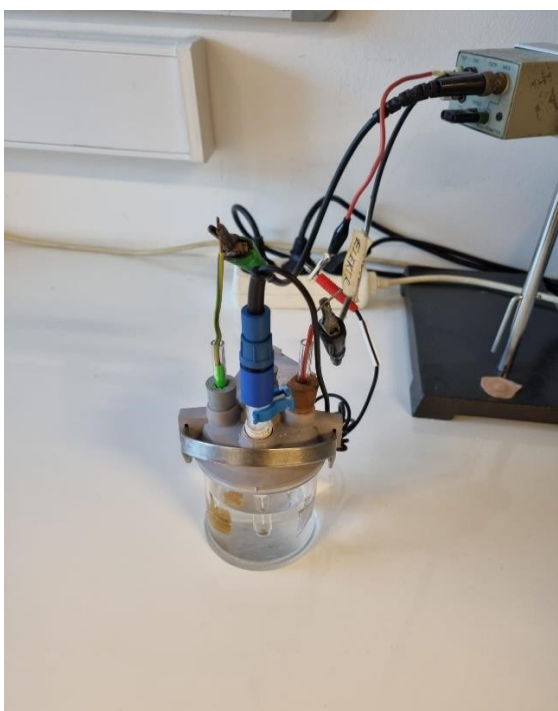


Slika 1.2. Pourbaixov dijagram za molibden pri 25 °C.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Elektrokemijski reaktor

U provedenim elektrokemijskim mjerenjima korišten je elektrokemijski reaktor (slika 2.1.) u kojem su bile smještene 3 elektrode: radna elektroda, protuelektroda i referentna elektroda.



Slika 2.1. Elektrokemijski reaktor s 3 elektrode.

Kao radna elektroda korištena je Ni-28Mo elektroda. Na valjak od Ni-28Mo legure promjera 0.53 cm zalemljena je izolirana bakrena žica kao kontakt. Oko nje navučena je staklena cjevčica. Valjak je izoliran poliesterom, na način da je samo čeona površina ostala neizolirana. Prije mjerenja elektroda je mehanički obrađena brušenjem vodobrusnim papirima gradacije 600 i 800 te polirana suspenzijama Al_2O_3 1.0 μm , 0.5 μm i 0.05 μm do zrcalnog sjaja. Nakon poliranja elektroda je tretirana destiliranom vodom dvije minute u ultrazvučnoj kupelji, odmašćena etanolom, destiliranom vodom i osušena staničevinom. Radna površina elektrode iznosila je 0.95 cm^2 .

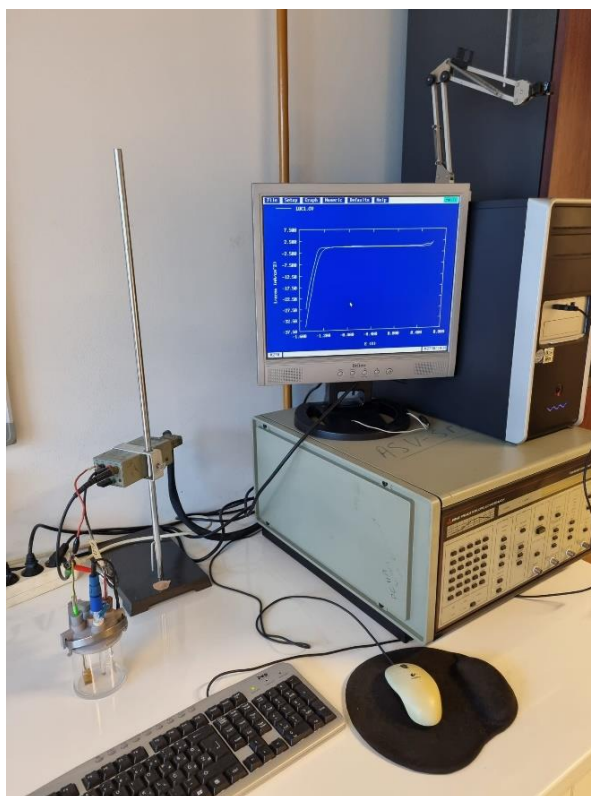
Kao protuelektroda korištena je platinska elektroda, a kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl/zasićeni KCl elektroda (+199 mV vs. SHE).

Mjerenja su provedena u vodenoj otopini NaOH na temperaturi 20 °C, čija je množinska koncentracija iznosila 0.5 mol dm⁻³.

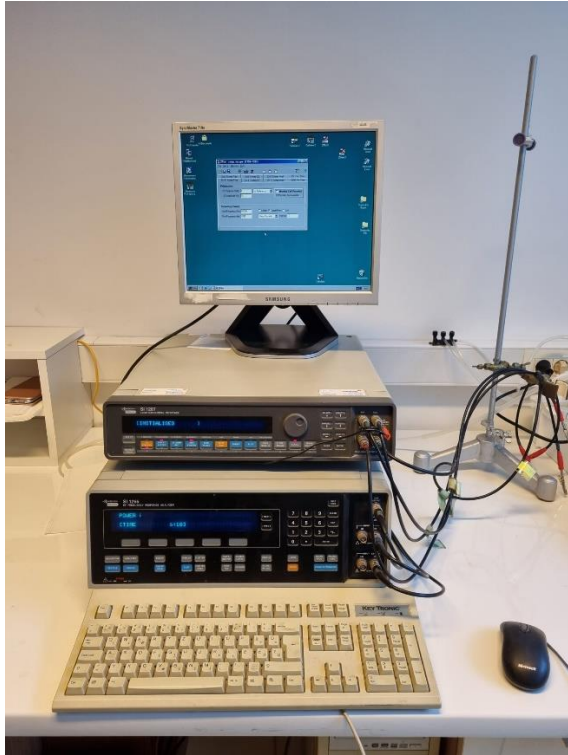
2.2. Aparatura

Mjerenja cikličke voltametrije te linearne polarizacije obavljena su korištenjem potencioštata-galvanostata PAR 273A spojenog na osobno računalo (slika 2.2). Eksperimenti su vođeni uz pomoć programa Research Electrochemistry Software model 270/250 tvrtke EG&G Princeton Applied Research koji kontrolira mjerni uređaj i sprema eksperimentalne podatke.

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su na aparaturi prikazanoj na slici 2.3., a koja se sastojala od elektrokemijskog interfeasa Solartron SI 1287 i HF frequency response analyzera Solartron SI 1255 spojenih na osobno računalo. Za kontrolu ovih uređaja i obradu impedancijskih podataka korišteni su programi Zplot i Zview tvrtke Scribner Associates Inc.



Slika 2.2. Aparatura za mjerenja kod cikličke voltametrije i linearne polarizacije.

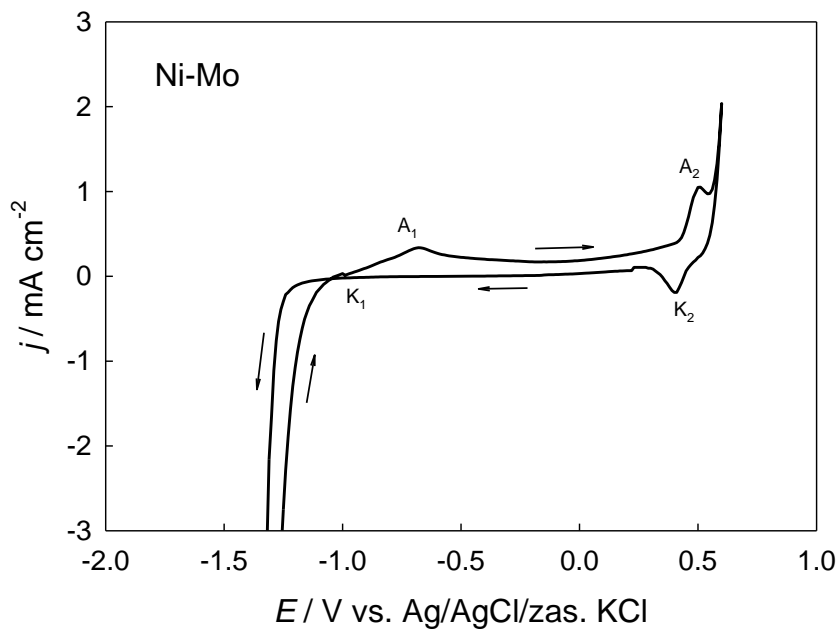


Slika 2.3. Aparatura za impedancijska mjerenja.

3. REZULTATI

3.1. Ciklička voltametrija

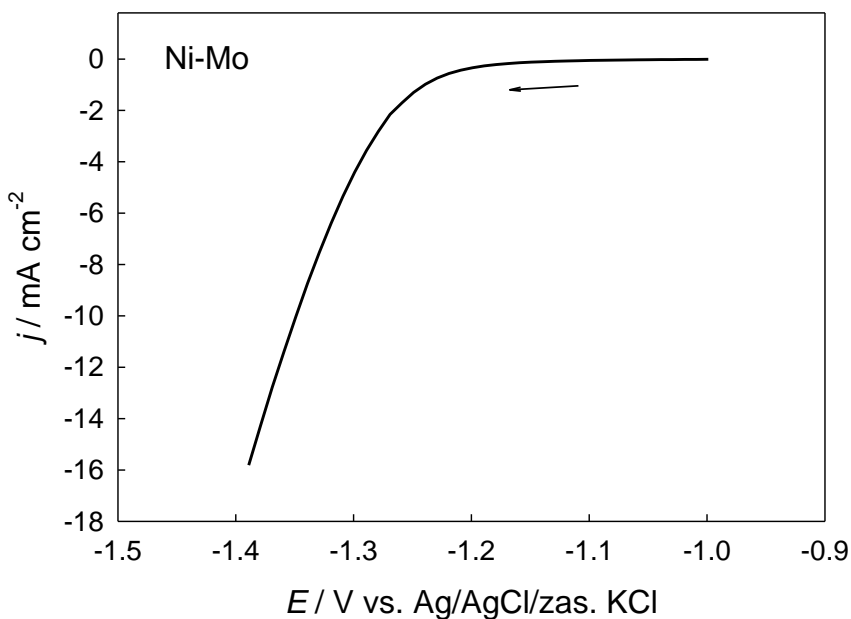
Cikličkom voltametrijom kao elektrokemijskom mjernom tehnikom određuje se jakost struje pri kontinuiranoj promjeni potencijala radne elektrode u ciklusima od neke početne vrijednosti potencijala do konačnog potencijala. Ciklički voltamogram Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH snimljen u širokom području promjene potencijala, od područja razvijanja vodika do područja razvijanja kisika prikazan je na slici 3.1.



Slika 3.1. Ciklički voltamogram Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH, snimljen s brzinom promjene potencijala od $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ u području potencijala od -1.5 V do 0.6 V .

3.2. Linearna polarizacija

Linearnom polarizacijom kao elektrokemijskom mjernom tehnikom određuje se jakost struje pri kontinuiranoj promjeni potencijala radne elektrode od neke početne vrijednosti potencijala do konačnog potencijala. Polarizacijska krivulja pri linearnoj polarizaciji Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH snimljena je u području potencijala u kojem se razvija vodik i prikazana je na slici 3.2.

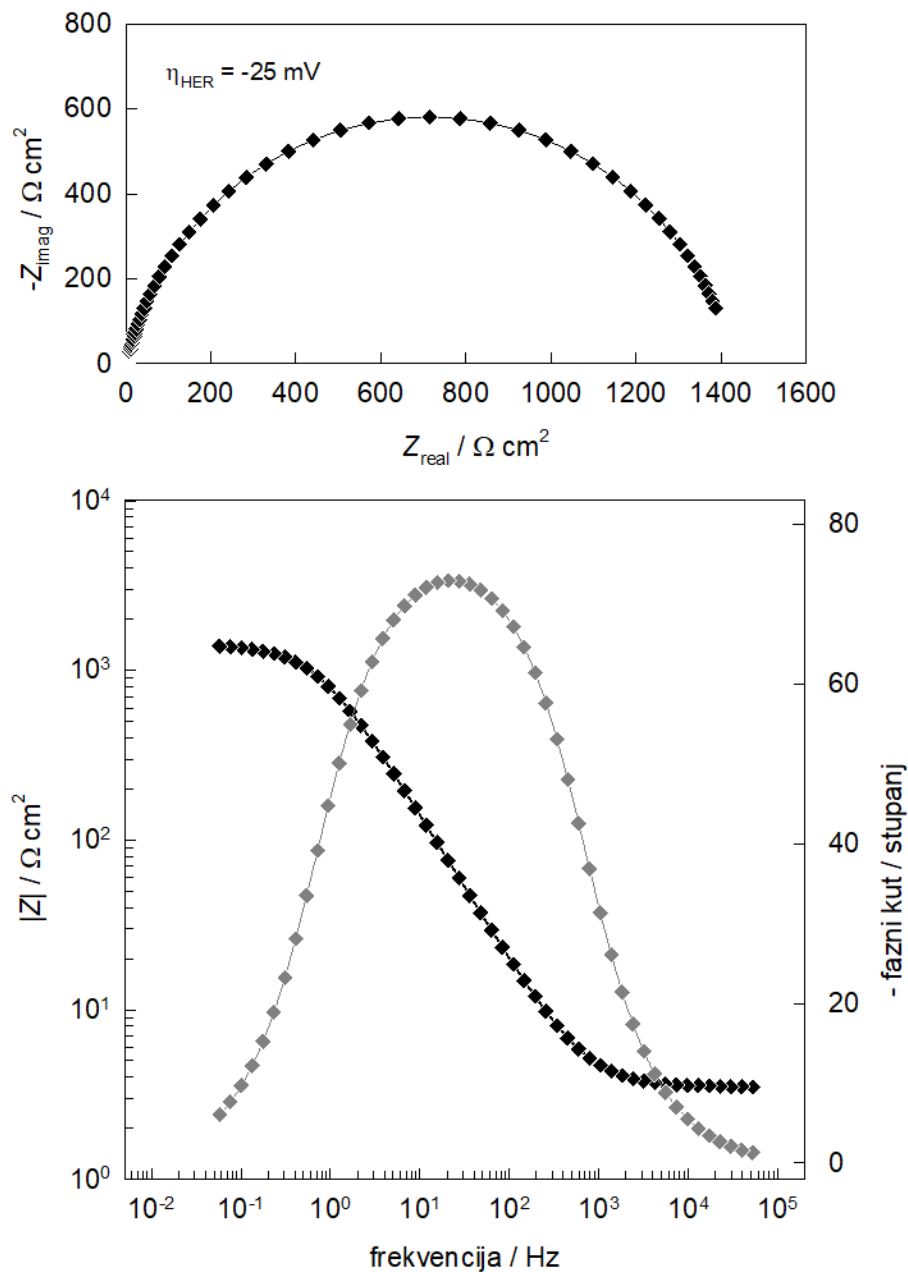


Slika 3.2. Katodna linearna polarizacijska krivulja Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH snimljena brzinom promjene potencijala $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

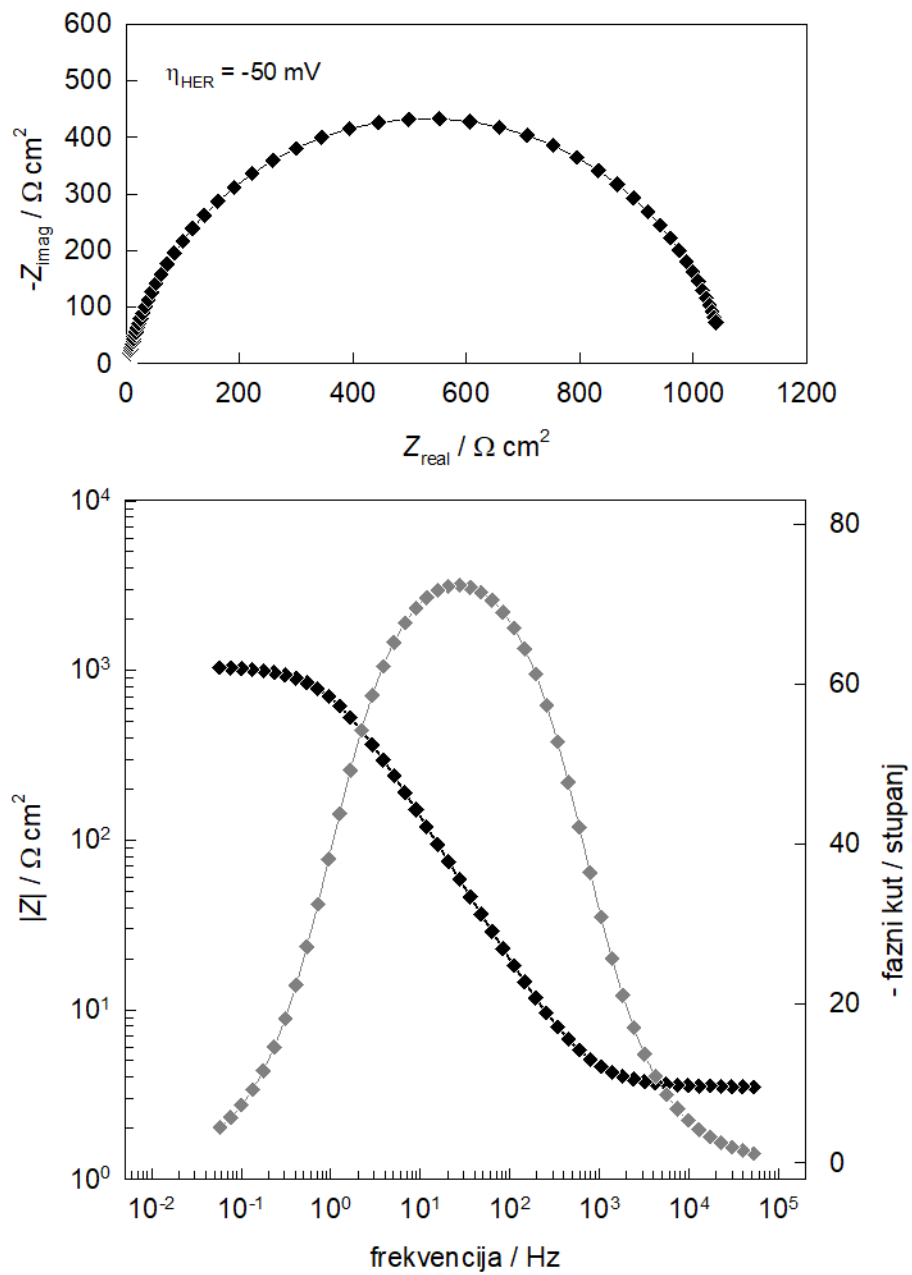
3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) ispituje se odziv elektrode na izmjenične naponske ili strujne signale malih amplituda, a različitih frekvencija. Dobiveni rezultati mogu se prikazati na više načina, a najčešći od njih su Nyquistovi prikazi (ovisnost imaginarne komponente impedancije Z_{imag} prema realnoj komponenti impedancije Z_{real} i Bodeovi prikazi (logaritma modula impedancije $|Z|$ prema logaritmu frekvencije f i faznog kuta θ prema logaritmu frekvencije f). Mjerenje EIS metodom

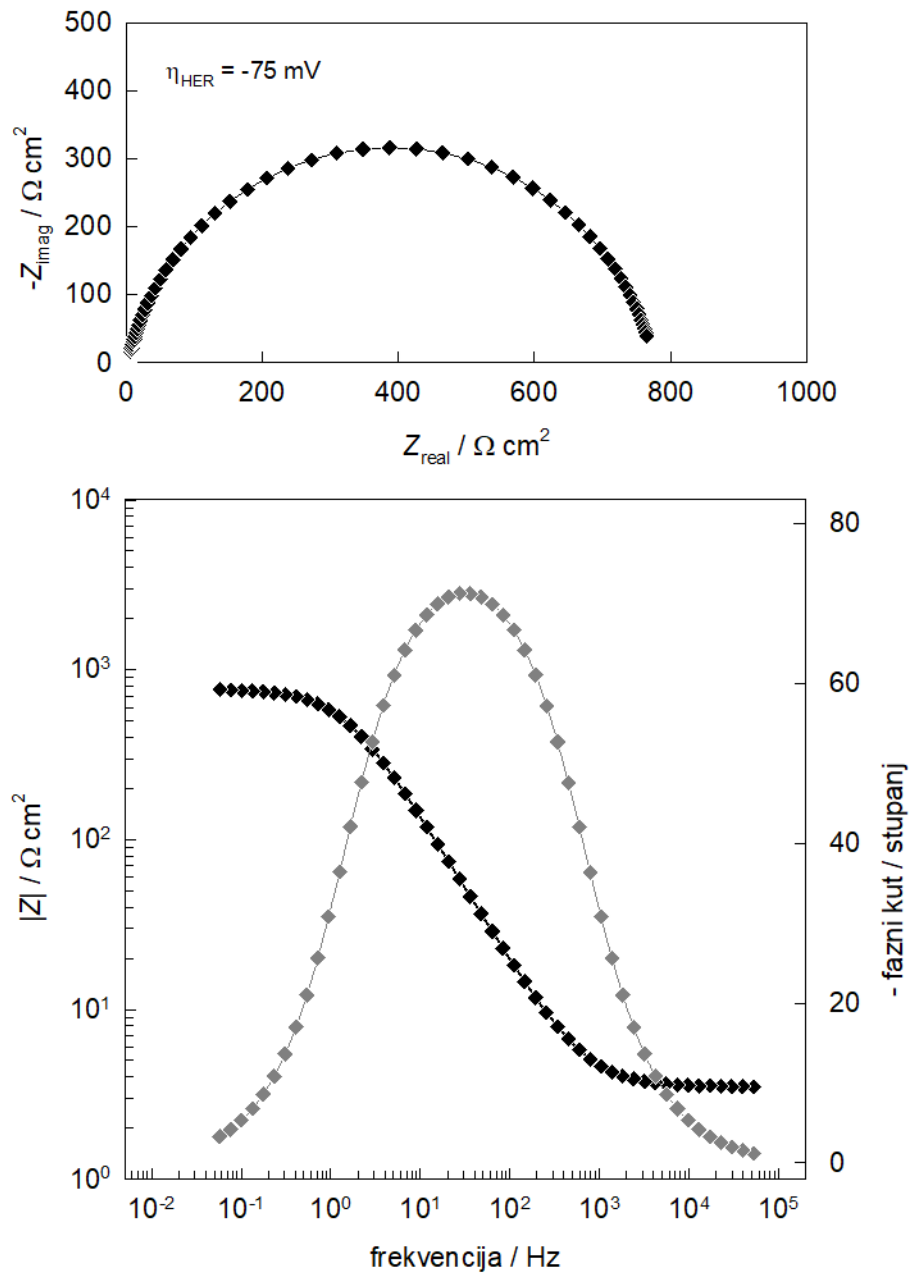
provedeno je u frekvencijskom području od 60 kHz do 50 mHz amplitudom pobude od 10 mV na prenaponima za reakciju razvijanja vodika η_{HER} od -25 mV do -400 mV. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 3.3. - 3.11.



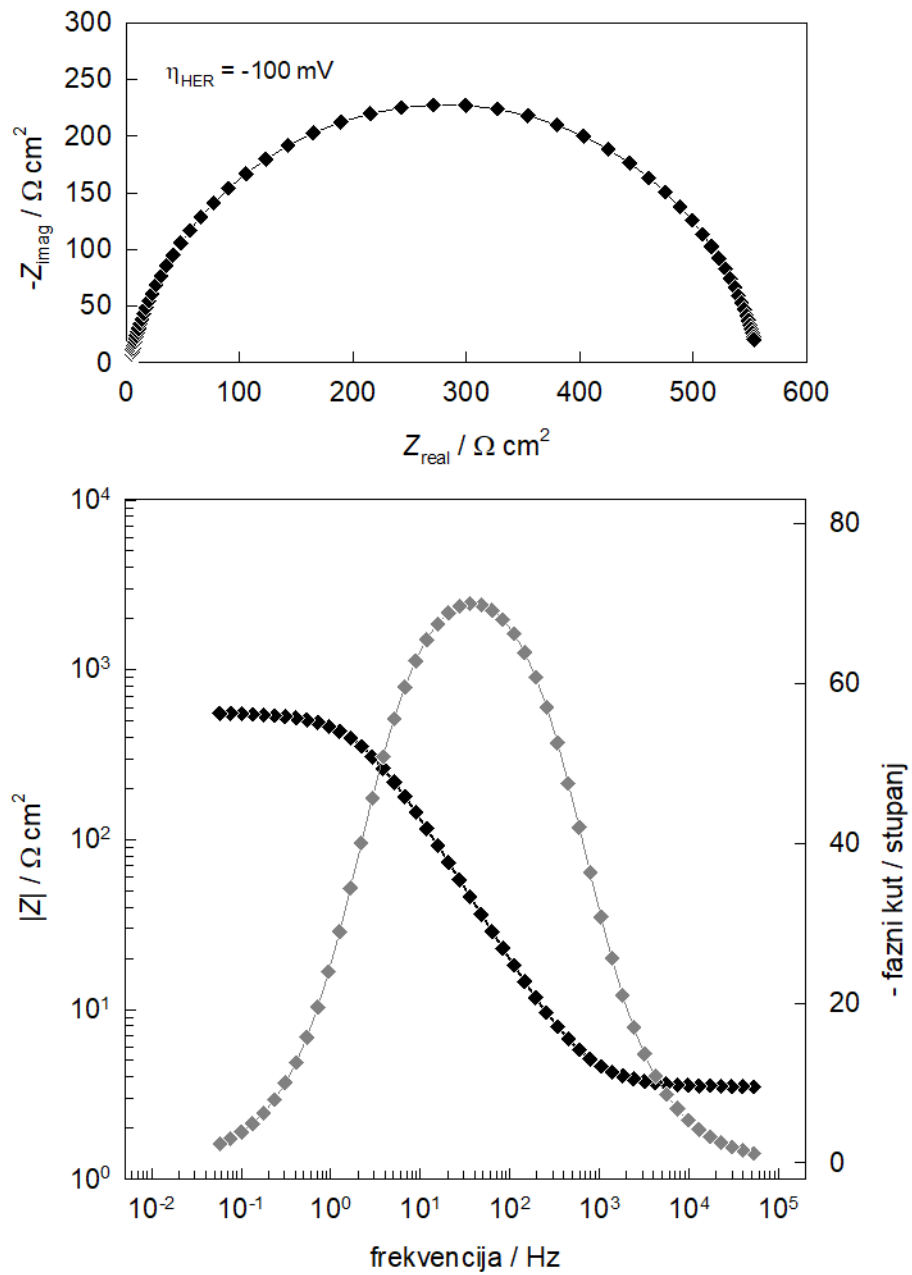
Slika 3.3. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih spektara Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH ($\eta_{\text{HER}} = -25 \text{ mV}$).



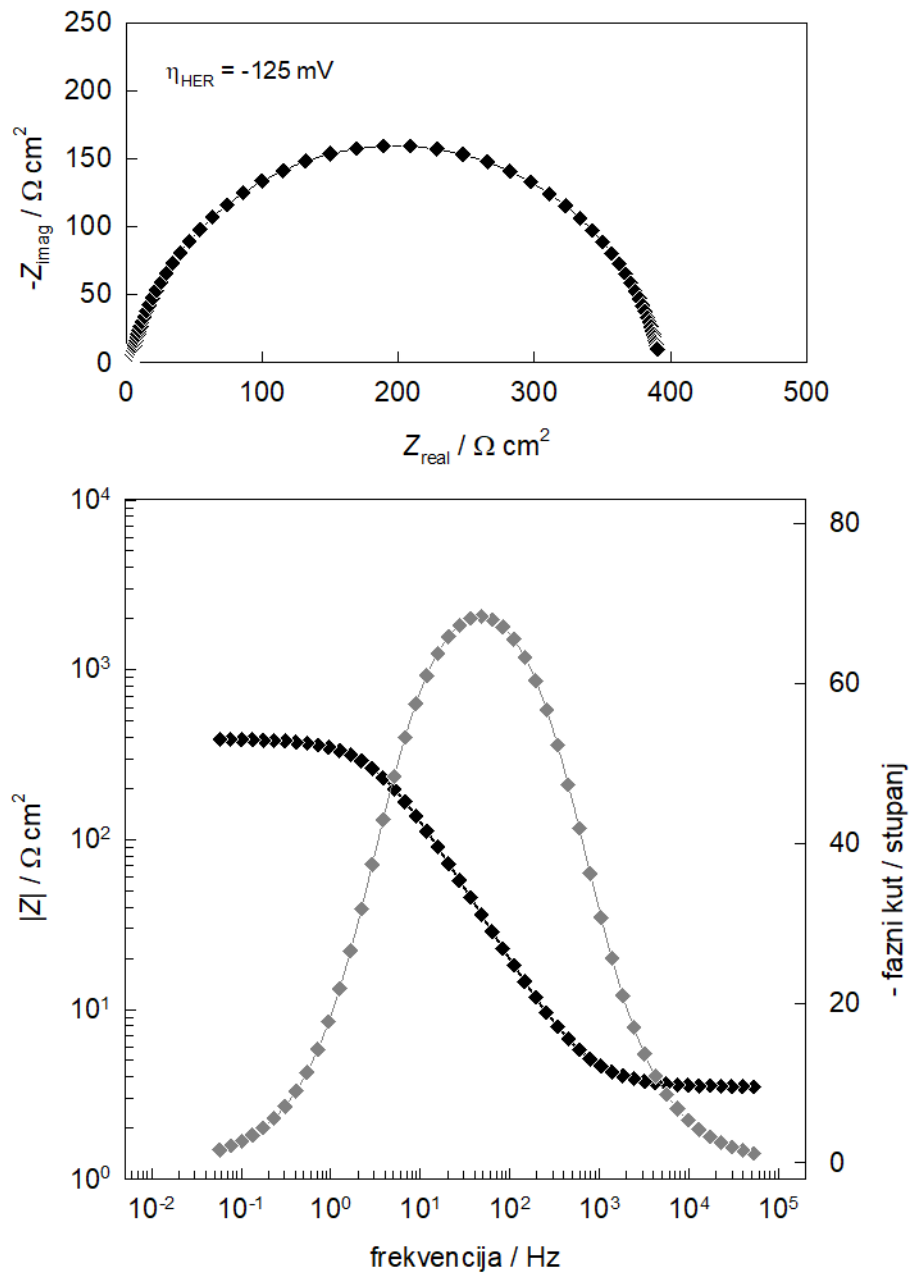
Slika 3.4. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih spektara Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH ($\eta_{\text{HER}} = -50 \text{ mV}$).



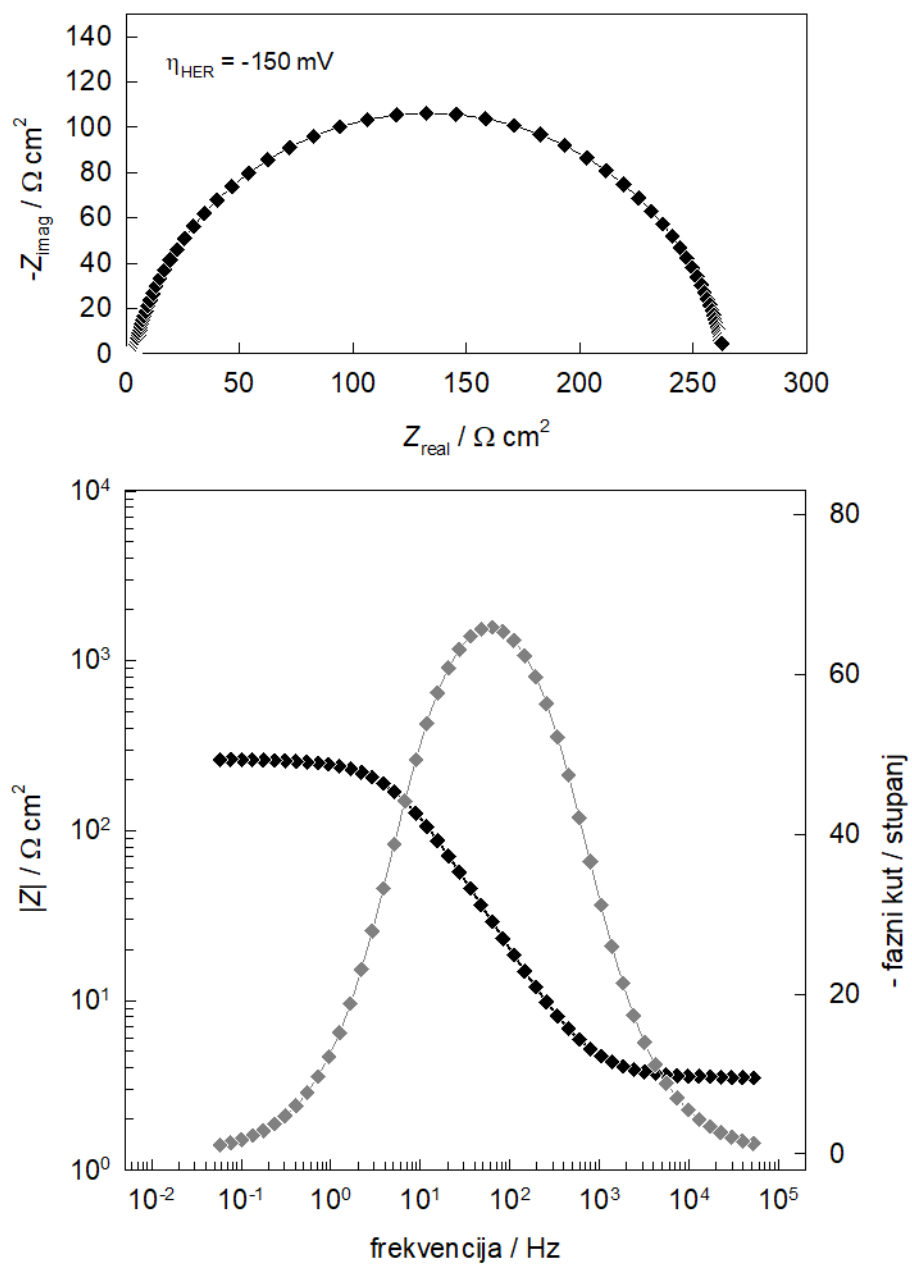
Slika 3.5. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih spektara Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH ($\eta_{\text{HER}} = -75 \text{ mV}$).



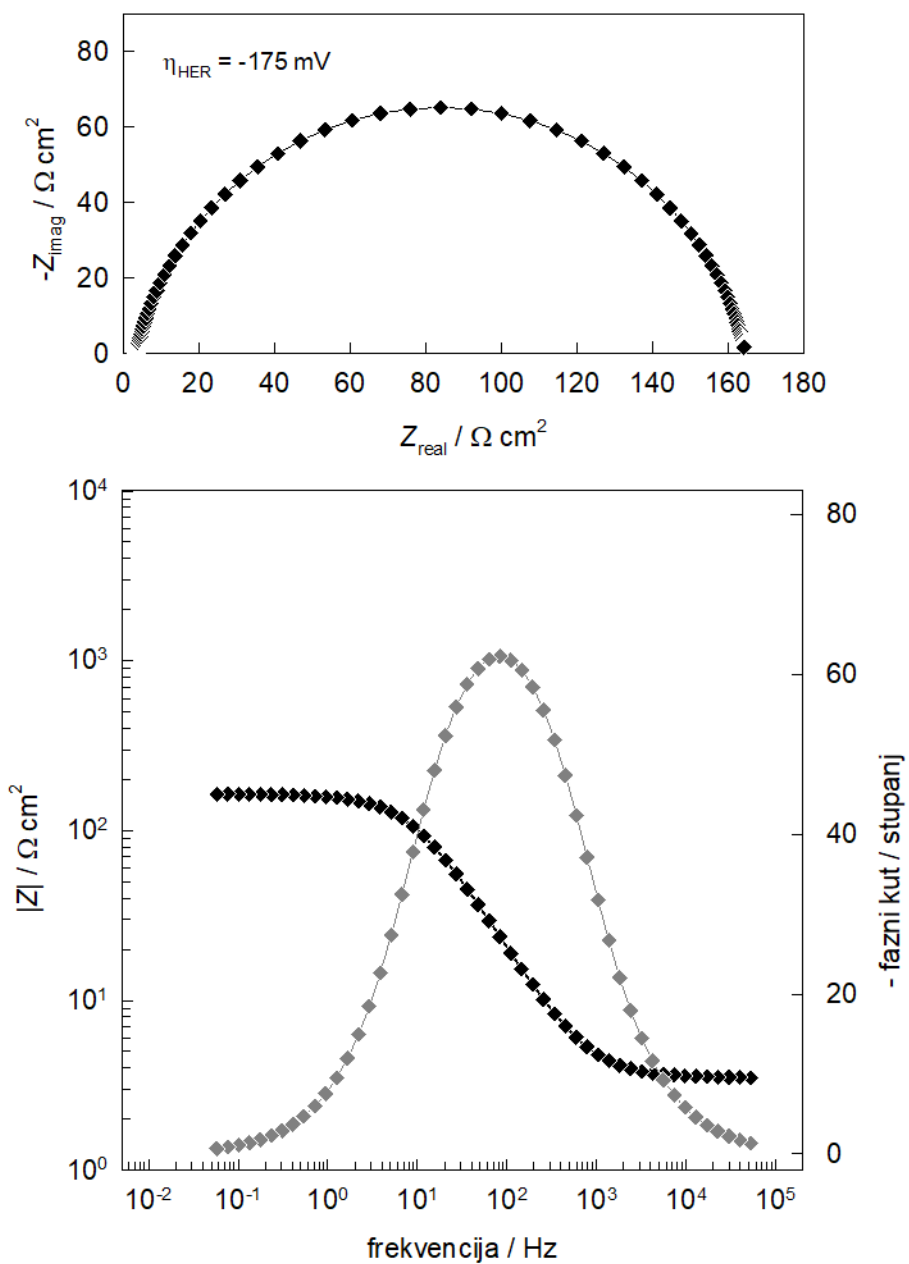
Slika 3.6. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih spektara Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH ($\eta_{\text{HER}} = -100 \text{ mV}$).



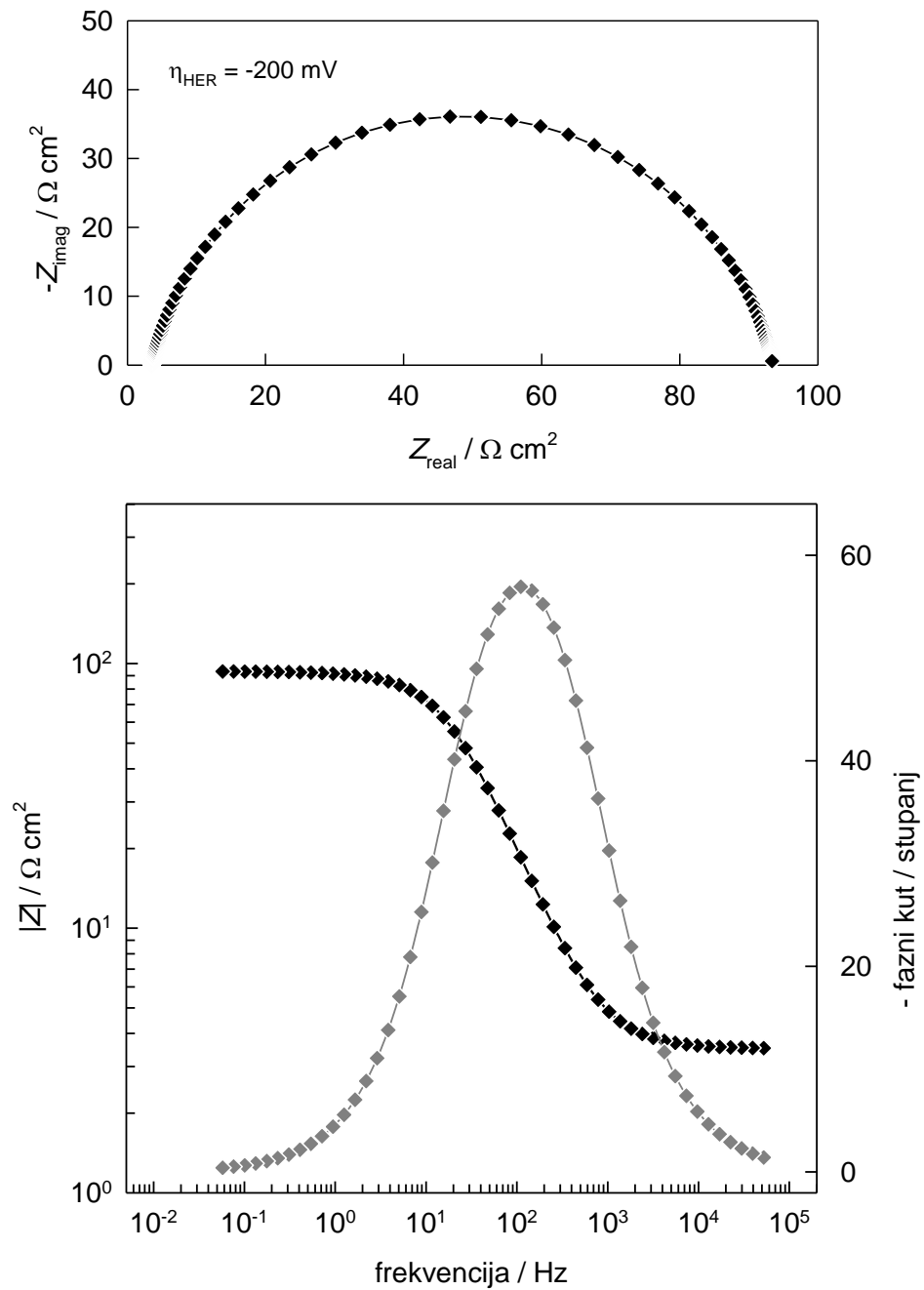
Slika 3.7. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih spektara Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH ($\eta_{\text{HER}} = -125 \text{ mV}$).



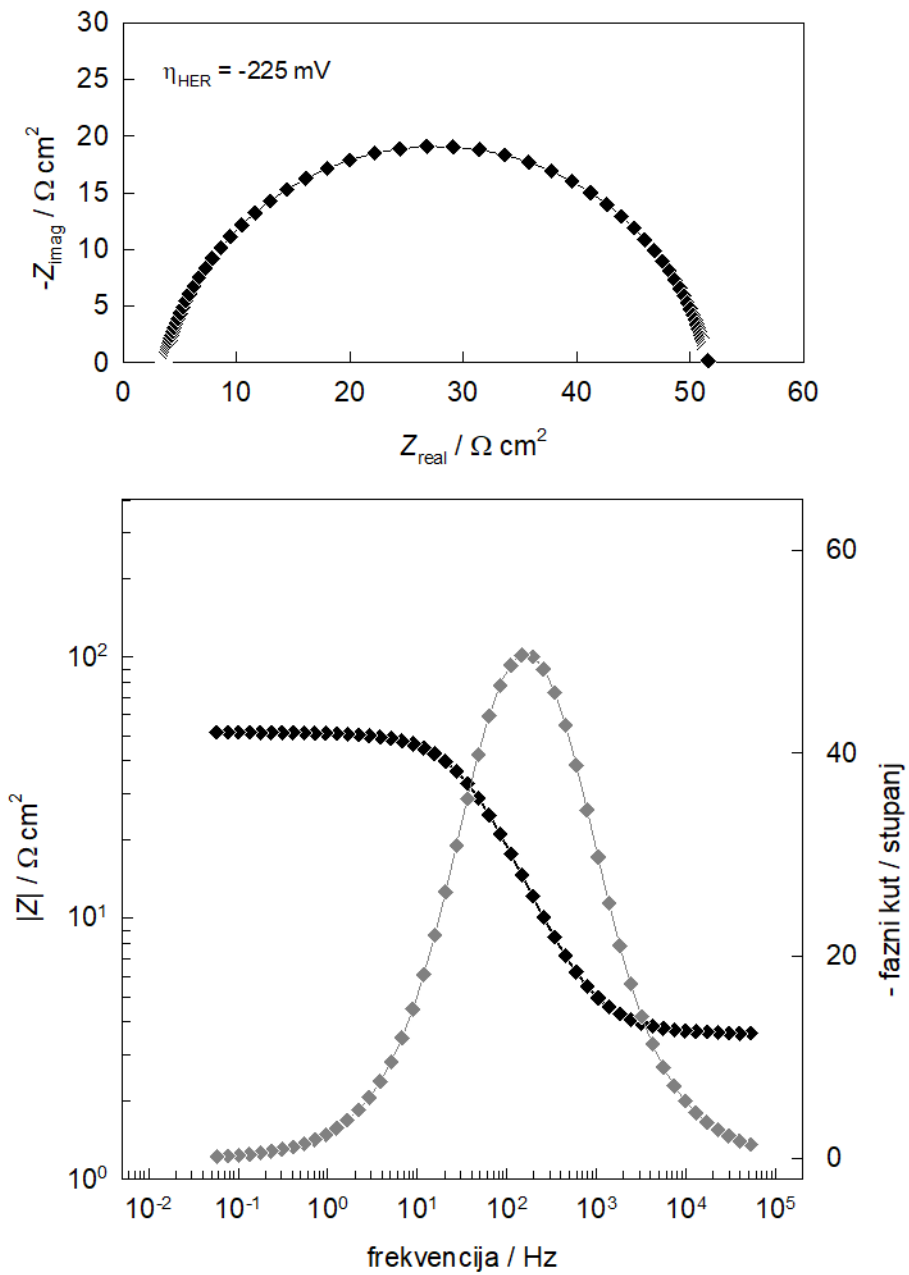
Slika 3.8 Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih spektara Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH ($\eta_{\text{HER}} = -150 \text{ mV}$).



Slika 3.9. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih spektara Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH ($\eta_{\text{HER}} = -175 \text{ mV}$).



Slika 3.10. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih spektara Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH ($\eta_{\text{HER}} = -200 \text{ mV}$).



Slika 3.11. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih spektara Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH ($\eta_{\text{HER}} = -225 \text{ mV}$).

4. RASPRAVA

Mjerne tehnike primijenjene za ispitivanje reakcije razvijanja vodika na Ni-28Mo elektrodi bile su ciklička voltametrija, linearna polarizacija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija.

4.1. Ciklička voltametrija

Ciklički voltamogram Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm⁻³ otopini NaOH snimljen je u širokom području potencijala, od početnog potencijala -1.5 V do 0.6 V i natrag do -1.5 V (vs. Ag/AgCl/zasićeni KCl). Voltamogram je prikazan na slici 3.1. Voltamogram je usporediv s voltamogramima čistog nikla i Ni-Mo legure elektrodeponirane na mrežici od nikla u otopini NaOH.^[10]

Polazeći od potencijala katodne granice -1.5 V pa do potencijala -1.0 V nalazi se područje u kojem se zbiva reakcija razvijanja vodika. Prelaskom katodne struje u anodnu dolazi do formiranja anodnog strujnog vrha A₁ koji se pripisuje nastanku α-Ni(OH)₂ prema reakciji:^[10]



U katodnom ciklusu slabo vidljivi pik K₁ pripisuje se redukciji α-Ni(OH)₂ do metalnog nikla. Nakon strujnog vrha A₁ proteže se strujni plato u kojem dolazi do formiranja β-Ni(OH)₂.^[10] Na potencijalima pozitivnijim od 0.5 V dolazi do formiranja anodnog strujnog vrha A₂ kao posljedice oksidacije nikla sa stupnja oksidacije +2 u stupanj oksidacije +3. Ovo područje naziva se područjem oksidhidroksida ili Ni(III) područjem i karakterizirano je reakcijom:



Elektrokemijska oksidacija β-Ni(OH)₂ rezultira otpuštanjem protona i koji u lužnatom mediju s OH⁻ ionima daje vodu. Nakon anodnog strujnog vrha A₂ dolazi do izlučivanja kisika na površini Ni-Mo legure. Povratkom potencijala u katodnom smjeru pojavljuje se jasno izraženi katodni strujni vrh K₂ koji je posljedica redukcije NiOOH do β-

Ni(OH)_2 .^[11] Po obliku cikličkog voltamograma može se zaključiti da ne dolazi do daljnje oksidacije molibdenovih oksida prisutnih na svježe priređenoj elektrodi ili do njihove oksidacije do MoO_4^{2-} iona.^[10]

4.2. Linearna polarizacija

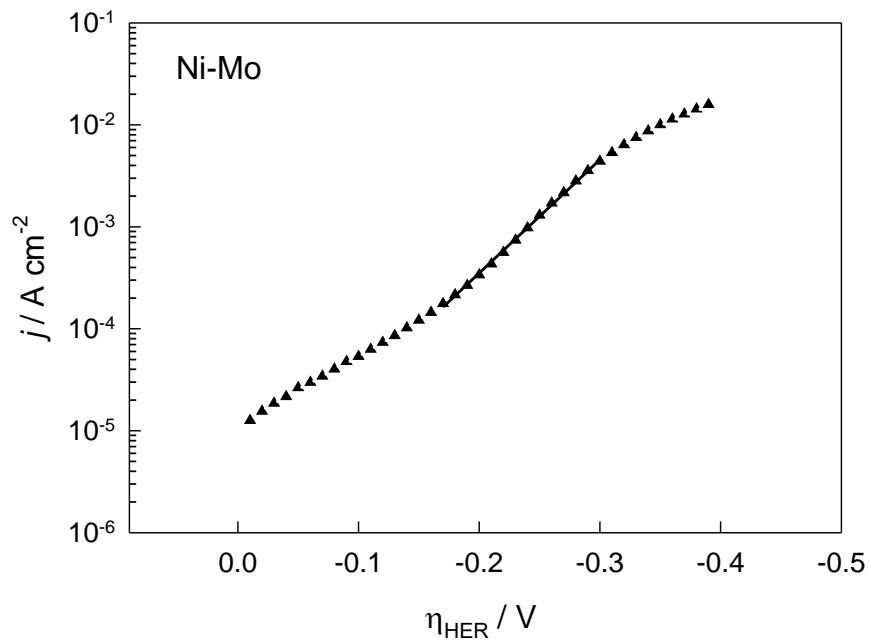
Elektrokemijska karakterizacija Ni-28Mo elektrode za reakciju razvijanja vodika provedena je snimanjem katodne polarizacijske krivulje u 0.5 mol dm^{-3} vodenoj otopini NaOH na sobnoj temperaturi (slika 3.2). Prije kvazipotenciostatskog mjerenja elektroda je aktivirana na potencijalu -1.3 V u trajanju od 30 sekundi. Kvazipotenciostatska krivulja snimljena je u području potencijala između ravnotežnog potencijala za reakciju razvijanja vodika koji je iznosio -1.007 V prema Ag/AgCl/zas. KCl do završnog potencijala od -1.5 V , brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1} .

Kao mjera katalitičke aktivnosti, iz ove krivulje izračunata je vrijednost katodnog Tafelovog nagiba, b_k i vrijednost gustoće struje izmjene, j_0 . Usklađivanje eksperimentalno dobivenih podataka s teorijskom jednadžbom provedeno je linearnom regresijskom analizom po metodi najmanjih kvadrata, na temelju Tafelove jednadžbe, koja se u eksponencijalnom obliku iskazuje kao:^[12]

$$j = j_0 \exp \frac{\alpha \eta F}{RT} = j_0 \exp \frac{\eta}{b_k} \quad (14)$$

gdje je j gustoća struje, j_0 odgovarajuća gustoća struje izmjene, α koeficijent prijelaza (korištena vrijednost bila je 0.5), η prenapon za reakciju razvijanja, i b_k katodni Tafelov nagib. Gustoća struje izračunata je upotrebom geometrijske površine elektrode.

Slika 4.1. pokazuje usklađivanje izmjerenih vrijednosti s teorijskom Tafelovom krivuljom za Ni-28Mo elektrodu. Na slici simboli predstavljaju eksperimentalne rezultate, dok puna linija predstavlja teorijsku krivulju. Vrijednosti glavnih kinetičkih parametara za razvijanje vodika, tj. prividne gustoće struje izmjene j_0 i Tafelovog nagiba b_k prikazane su u Tablici 4. 1.



Slika 4.1. Tafelov prikaz linearne polarizacijske krivulje sa slike 3.2.: Simboli predstavljaju eksperimentalne vrijednosti, a linija vrijednosti dobivene matematičkim usklađivanjem prema jednadžbi (14).

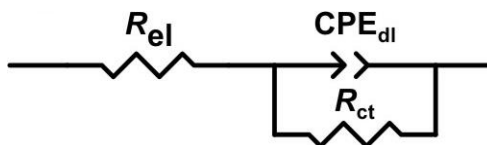
Tablica 4. 1. Vrijednosti kinetičkih parametara Ni-28Mo legure u 0.5 mol dm⁻³ otopini NaOH za reakciju razvijanja vodika

	Linearna polarizacija		EIS	
	$-b_k / \text{mV dec}^{-1}$	$j_0 / \text{A cm}^{-2}$	$-b_k / \text{mV dec}^{-1}$	$j_0 / \text{A cm}^{-2}$
Ni-28Mo	105	6.0×10^{-7}	117	4.4×10^{-6}

Dobivene vrijednosti kinetičkih parametara j_0 i b_k (Tablica 4.1) potvrđuju dobru elektrokatalitičku aktivnost Ni-28Mo legure. Za elektrodu Tafelov nagib, b_k blizak je teorijskoj vrijednosti, -118 mV, za reakciju razvijanja vodika na 294 K prema Volmer-Heyrovsky mehanizmu.

4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su na prenaponima od 0.0 V do -0.4 V za reakciju razvijanja vodika. Impedancijski spektri, smješteni uglavnom u dijelu Tafelovog grafičkog prikaza koji je linearan, predloženi su Nyquistovim i Bodeovim prikazom. Kod ispitivanja reakcije razvijanja vodika na Ni-28Mo elektrodi javljaju se dvije različite vrste otpora. Otpor elektrolita (R_{el}), uvelike kontrolira ponašanje između radne i referentne elektrode pri visokim frekvencijama, dok pri niskim frekvencijama glavni otpor pruža prijelaz naboja (R_{ct}). Na grafičkim se prikazima pri srednjim frekvencijama može uočiti linearna ovisnost $\log |Z|$ o $\log f$ i jasno se može definirati maksimum faznog kuta θ , što znači da se elektroda ponaša kapacitivno. Povećanjem prenapona, otpor prijelazu naboja (R_{ct}) se kontinuirano smanjuje. Podaci dobiveni eksperimentalnim mjerenjima obrađeni su i analizirani u računalnom programu Zview, upotrebom metode najmanjih nelinearnih kvadrata, a modelirani su po Randlesovom ekvivalentnom električnom krugu, $R_{el}(C_{dl}R_{ct})$. Otpornik R_{el} u krugu na slici 4.2. predstavlja otpor elektrolita, a serijski je spojen s paralelno povezanim kondenzatorom C_{dl} , odnosno kapacitetom elektrokemijskog dvosloja i otpornikom R_{ct} , tj. otporom prijelazu naboja. Radi dobivanja boljih rezultata korišten je konstantno fazni element CPE, čija je impedancija $Z(CPE) = [Q(j\omega)^n]^{-1}$. Q predstavlja konstantu koja daje informaciju o svojstvima površine i elektroaktivne specije i ona ne ovisi o frekvenciji. ω predstavlja kutnu frekvenciju, j je imaginarna jedinica ($\sqrt{-1}$), dok je n eksponent konstantnog faznog elementa, koji je povezan s nagibom pravca. CPE predstavlja kondenzator ukoliko je $n = 1$, otpornik je ukoliko je $n = 0$, a ukoliko je $n = -1$ tada CPE predstavlja zavojnicu.



Slika 4.2. Modificirani Randlesov ekvivalentni električni krug korišten za matematičko usklađivanje eksperimentalno dobivenih elektrokemijskih impedancijskih spektara.

Vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga dobivene matematičkim usklađivanjem uz pomoć programa Zview za svaki prenapon nalaze se u tablici 4.2.

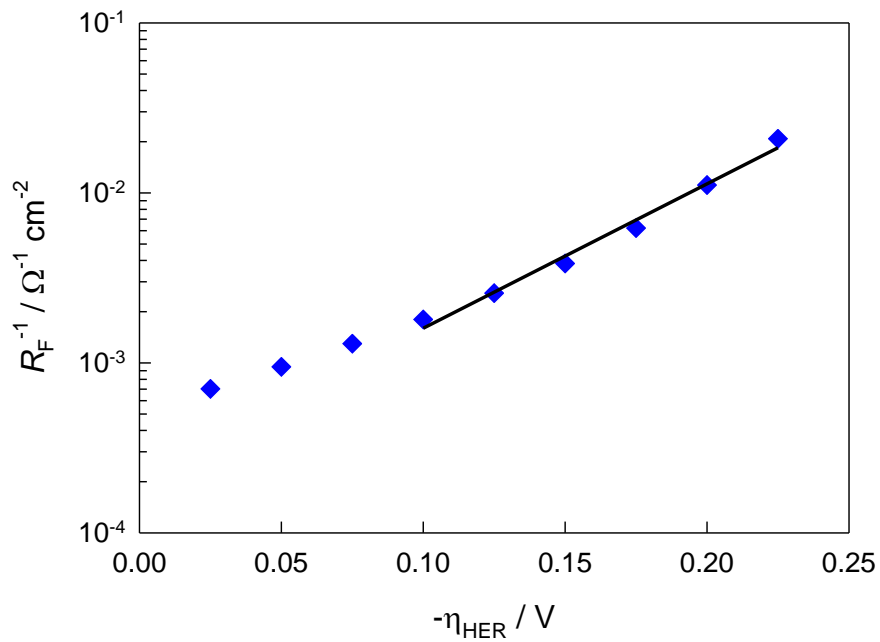
Tablica 4.2. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga za Ni-28Mo elektrodu u 0.5 mol dm⁻³ otopini NaOH u području razvijanja vodika

$-\eta_{\text{HER}} /$ mV	$R_{\text{el}} /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^4 \times Q_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_1	$R_{\text{ct}} = R_{\text{F}} /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$C_{\text{dl}} /$ $\mu\text{F cm}^{-2}$	r
0	3.4	2.02	0.865	1749	65.0	3.3
25	3.4	1.91	0.872	1423	66.1	3.3
50	3.4	1.89	0.875	1056	66.1	3.3
75	3.4	1.89	0.875	771	66.4	3.3
100	3.5	1.89	0.875	555	64.7	3.2
125	3.5	1.85	0.875	389	62.8	3.1
150	3.5	1.85	0.872	260	62.0	3.1
175	3.5	1.91	0.867	161	61.5	3.1
200	3.5	2.00	0.861	90	60.5	3.0
225	3.6	2.06	0.856	48	60.5	3.0

R_{ct} je ukupni Faradayski otpor R_{F} radne elektrode za sve potencijale. Recipročna vrijednost ukupnog faradayskog otpora, R_{F}^{-1} direktno je povezana s gustoćom struje izmjene za područje dobivanja vodika pri određenom naponu:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial j}\right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{j_0} = \frac{1}{R_{\text{F}}}$$

Ta se gustoća struje izmjene j_0 dobiva iz odsječaka pravaca na prenaponima na kojima se razvija vodik.



Slika 4.3. Ovisnost recipročne vrijednosti Faradajskog otpora o prenaponu za reakciju razvijanja vodika za Ni-28Mo leguru u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH.

Na slici 4.3. prikazana je ovisnost recipročne vrijednosti Faradajskog otpora o prenaponu razvijanja vodika za leguru Ni-28Mo u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH. Vidljiva je linearna ovisnost ove dvije veličine. Gustoća struje izmjene j_0 , koja je mjera brzine razvijanja vodika, određena je kao odsječak ove linije na prenapon razvijanja vodika nula volti. Nagib krivulje predstavlja nagib katodnog Tafelovog pravca dobivenog iz mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Dobivene vrijednosti nalaze se u Tablici 4.1.

Kapaciteti elektrokemijskog dvosloja Ni-28Mo elektrode, izračunati su prema Brugovoj jednadžbi (18) i prikazani su u tablici 4.1.^[13, 14, 15]

$$C_{dl} = \left[Q / (R_{el}^{-1} + R_{cr}^{-1})^{1-n} \right]^{1/n} \quad (18)$$

Podrazumijevajući da idealna vrijednost kapaciteta elektrokemijskog dvosloja iznosi $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ za svaki prenapon određen je faktor hrapavosti elektrode r . Dobivene vrijednosti prikazane su također u Tablici 4.1. Koristeći prosječnu hrapavost elektrode 3 određene su stvarne gustoće struje izmjene koje se nalaze u tablici 4.1. Te su vrijednosti

gustoće struje nešto niže nego gustoće struje izmjene čistog nikla u otopini NaOH koncentracije 1.0 mol dm^{-3} .^[13]

5. ZAKLJUČAK

Ciklički voltamogram Ni-28Mo elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH snimljen je u širokom području potencijala, od područja razvijanja vodika do područja razvijanja kisika. Voltamogram jasno pokazuje područja potencijala u kojima dolazi do formiranja i redukcije metalnih oksida/hidroksida. Strujni vrhovi u voltamogramu jasno su identificirani korištenjem literaturnih podataka za reverzibilne potencijale.

Elektrokatalitička aktivnost Ni-28Mo elektrode za reakciju razvijanja vodika istraživana je kvazipotenciostatskom linearnom polarizacijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Kinetički parametri gustoća struje izmjene j_0 i katodni Tafelov nagib b_k kao pokazatelji aktivnosti elektrode prema reakciji razvijanja vodika su određeni.

Elektrokemijski impedancijski spektri matematički su usklađeni korištenjem modificiranog Randlesovog električkog ekvivalentnog kruga. Vrijednost kapaciteta dvostrukog sloja izračunata je korištenjem Brugove jednadžbe i korištena je za određivanje hrapavosti elektrode.

Impedancijski rezultati pokazuju dobro slaganje s rezultatima dobivenim kvazipotenciostatskom linearnom polarizacijom. Dobiveni katodni Tafelovi nagibi blizu su vrijednosti od -118 mV dec^{-1} , potvrđujući da se reakcija razvijanja vodika odvija po mehanizmu Volmer-Heyrovski, a da reakcija Heyrovski određuje brzinu ukupne reakcije.

LITERATURA

- [1] A. Lasia, *Hydrogen Evolution Reaction*, Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications, 2, **2003.**, p. 416-440.
- [2] A. Kovač, *Uloga vodikovih gorivnih članaka u procjeni razvoja prometnog sektora u Republici Hrvatskoj*; Radovi Zavoda za znanstveni rad HAZU Varaždin; 29, **2018.**, p. 349-359.
- [3] <https://www.europarl.europa.eu> (pristup: 16.05. 2022.)
- [4] Y. Naimi, A. Antar, *Hydrogen Generation by Water Electrolysis*, IntechOpen, **2018.**
- [5] A. Đukić, *Proizvodnja vodika elektrolizom vode pomoću sunčeve energije i fotonaponskoga modula*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, **2013.**
- [6] M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, interni udžbenik FKIT-a, **2000.**
- [7] <https://www.enciklopedija.hr/> (pristup 06.06.2022)
- [8] B. Beverski, I. Puigdomenech, *Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25-300°C*, **1997.**
- [9] P. A. Nikolaychuk, A. Tyurin, *The Revised Pourbaix Diagram for Molybdenum*, **2011.**
- [10] N.V. Krstajić, V.D. Jović, Lj. Gajić-Krstajić, B.M. Jović, A.L. Antozzi, G.N. Martelli, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, **2008**, 3676.
- [11] *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, **2021**, 23616-23626.
- [12] J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York, **1993**, p. 211.
- [13] Z. Grubač, A. Sesar, *Croat. Chem. Acta*, **2017**, 90, 273.
- [14] Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, R. Babić, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 4437.
- [15] G. J. Brug, A. L. G. Van der Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 176, 275.