

Elektrokatalitička aktivnost za reakciju razvijanja vodika

Marić, Danijela

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:608194>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-23**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET

ELEKTROKATALITIČKA AKTIVNOST KOBALTA ZA
REAKCIJU RAZVIJANJA VODIKA

ZAVRŠNI RAD

DANIJELA MARIĆ
MATIČNI BROJ: 1165

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER KEMIJSKO INŽENJERSTVO

**ELEKTROKATALITIČKA AKTIVNOST KOBALTA ZA
REAKCIJU RAZVIJANJA VODIKA**

ZAVRŠNI RAD

DANIJELA MARIĆ

MATIČNI BROJ: 1165

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ORIENTATION CHEMICAL ENGINEERING

**ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF COBALT FOR
HYDROGEN EVOLUTION REACTION**

BACHELOR THESIS

DANIJELA MARIĆ

PARENT NUMBER: 1165

Split, September 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemijska tehnologija, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Primijenjena kemija

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.

Mentor: prof. dr. sc. Zoran Grubač

Elektrokatalitička aktivnost kobalta za reakciju razvijanja vodika

Danijela Marić, 1165

Sažetak:

Simulirano je elektrokemijsko ponašanje kobalta u 1 M otopini NaOH u području razvijanja vodika. Simulacija struja - potencijal odgovora provedena je korištenjem računalnog programa SigmaPlot. Za vrijednosti nagiba katodnog Tafelovog pravca od -115 mV dec^{-1} i gustoće struje izmjene od $5,6 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ modeliran je odziv kobalta pri linearnoj polarizacije te prikazan u obliku odgovarajućih grafova.

Simulacija impedancijskog odziva kobalta u istom elektrolitu provedena je korištenjem računalnog programa ZView. Elektrokemijski impedancijski spektri modelirani su primjenom jednostavnog Randlesovog električnog ekvivalentnog kruga i prikazani u Nyquistovom i Bodeovom prikazu. Iz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije određeni su hrapavost elektrode, gustoća struje izmjene i nagib katodnog Tafelovog pravca.

Ključne riječi: elektrokataliza, reakcija razvijanja vodika, kobalt

Rad sadrži: 43 stranice, 28 slika, 3 tablice, 0 priloga, 31 literaturnih referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Senka Gudić – član
2. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović – član
3. Prof. dr. sc. Zoran Grubač – član-mentor

Datum obrane: 18. rujan 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 33.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study of Chemical Technology, Orientation Chemical Engineering

Scientific area: Applied Chemistry

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28.

Mentor: Zoran Grubač, Full professor

Electrocatalytic activity of cobalt for hydrogen evolution reaction

Danijela Marić, 1165

Summary:

Simulation of the electrocatalytic activity of cobalt for hydrogen evolution reaction was performed in 1 M NaOH solution. The simulation of current – potential correlation was performed using the SigmaPlot program. For Tafel slope of -115 mV dec^{-1} and exchange current density of $5.6 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, a linear polarization response for cobalt was modelled.

Simulation of cobalt impedance spectra in 1 M NaOH solution was also performed, using the ZView program. Electrochemical impedance spectra were modelled using Randles simple electrical equivalent circuit and presented in form of Nyquist and Bode plot. From these experimental data, electrode surface roughness, exchange current density and Tafel slope were derived.

Key words: electrocatalysis, hydrogen evolution reaction, cobalt

Thesis contains: 43 pages, 28 figures, 3 tables, 0 supplements, 31 references.

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Senka Gudić, Full professor – member
2. Ladislav Vrsalović, Full professor – member
3. Zoran Grubač, Full professor - supervisor

Defence date: 18th of September 2020

Printed and electronic (pdf version) of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 33.

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 ožujka do srpnja 2020. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Zoranu Grubaču na neizmjernej pomoći pri izradi ovog rada.

Osobito se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na podršci koju su mi pružili kroz čitavo moje školovanje.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Simulirati struja – potencijal odgovor elektrode od kobalta za reakciju razvijanja vodika u 1 M otopini NaOH pri temperaturi 25 °C za područje prenapona od -120 mV do -280 mV uz sljedeće parametre: nagib katodnog Tafelovog pravca -115 mV dec^{-1} , gustoća struje izmjene $5,6 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$.
2. Simulirati impedancijski odziv elektrode od kobalta za reakciju razvijanja vodika u 1 M otopini NaOH na temperaturi 25 °C za područje prenapona od -100 mV do -250 mV uz sljedeće vrijednosti elemenata Randlesovog električkog ekvivalentnog kruga:

$-\eta_{\text{HER}} / \text{mV}$	$R_{\text{el}} / \Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n	$R / \Omega \text{ cm}^2$
100	2	472	0,82	509
125	2	481	0,82	333
150	2	470	0,83	212
175	2	433	0,84	132
200	2	373	0,85	80
225	2	299	0,86	48
250	2	234	0,88	30

3. Na osnovu impedancijskih rezultata odrediti nagib katodnog Tafelovog pravca i gustoću struje izmjene za reakciju razvijanja vodika.

SAŽETAK

Simulirano je elektrokemijsko ponašanje kobalta u 1 M otopini NaOH u području razvijanja vodika. Simulacija struja - potencijal odgovora provedena je korištenjem računalnog programa SigmaPlot. Za vrijednosti nagiba katodnog Tafelovog pravca od -115 mV dec^{-1} i gustoće struje izmjene od $5,6 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ modeliran je odziv kobalta pri linearnoj polarizaciji te prikazan u obliku odgovarajućih grafova.

Simulacija impedancijskog odziva kobalta u istom elektrolitu provedena je korištenjem računalnog programa ZView. Elektrokemijski impedancijski spektri modelirani su primjenom Randlesovog jednostavnog električnog ekvivalentnog kruga i prikazani u Nyquistovom i Bodeovom prikazu. Iz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije određeni su hrapavost elektrode, gustoća struje izmjene i nagib katodnog Tafelovog pravca.

Ključne riječi: elektrokataliza, reakcija razvijanja vodika, kobalt

SUMMARY

Simulation of the electrocatalytic activity of cobalt for hydrogen evolution reaction was performed in 1 M NaOH solution. The simulation of current – potential correlation was performed using the SigmaPlot program. For Tafel slope of -115 mV dec^{-1} and exchange current density of $5.6 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, a linear polarization response for cobalt was modelled.

Simulation of cobalt impedance spectra was also performed in 1 M NaOH solution, using the ZView program. Electrochemical impedance spectra were modelled using Randles simple electrical equivalent circuit and presented in the form of Nyquist and Bode plots. From these experimental data, electrode surface roughness, exchange current density and Tafel slope were derived.

Key words: electrocatalysis, hydrogen evolution reaction, cobalt

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Razlaganje vode kao elektrokemijski proces	2
1.1.1. Reakcija razvijanja vodika.....	4
1.1.2. Reakcija razvijanja kisika	5
1.2. Razvoj bifunkcionalnih elektrokatalizatora	6
1.3. Kobalt.....	7
1.3.1. Spojevi kobalta	9
1.3.2. Katalizatori na bazi kobalta	10
1.4. Tranzijente elektrokemijske tehnike	13
1.4.1. Metoda linearne polarizacije.....	14
1.4.2. Metoda cikličke voltametrije	16
1.4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	19
2. EKSPERIMENTALNI DIO	23
3. REZULTATI	26
3.1. Linearna polarizacija.....	26
3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	27
4. RASPRAVA	35
4.1. Linearna polarizacija.....	36
4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	38
5. ZAKLJUČCI.....	41
6. LITERATURA	42

UVOD

Globalna energetska kriza i ekološki problemi motiviraju znanstvenike u potrazi za obnovljivim izvorima energije kojima bi zamijenili fosilna goriva. Dostupni resursi, poput električne energije dobivene solarnim panelima ili pomoću vjetra, kao i mogućnost elektrolitičkog cijepanja vode djelovanjem električne energije, omogućavaju idealan način proizvodnje vodika. Elektrolizom vode dobivaju se kisik i vodik. Na anodi, voda se cijepa na plinoviti kisik i protone zajedno s elektronima, dok se na katodi odvija reakcija razvijanja vodika, rekombinacijom protona i elektrona. Ovakva tehnologija pretvorbe energije privlači veliku pažnju zbog svoje visoke energetske učinkovitosti, zanemarive štetnosti za okoliš i potencijalne široke primjene.¹

Elektroliza vode zahtjeva primjenu djelotvornih katalizatora koji će omogućiti odvijanje obje reakcije. Trenutno su platinski metali najučinkovitiji katalizatori za reakciju razvijanja vodika, dok se za reakciju razvijanja kisika uglavnom koriste katalizatori na bazi iridija i rutenija. Međutim, visoka cijena i ograničene količine ovih metala ograničavaju njihovu široku primjenu.

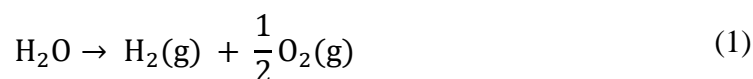
Veliki naponi ulažu se u razvoj učinkovitih elektrokatalizatora od neplemenitih metala za elektrolizu vode. Za reakciju razvijanja vodika uglavnom se koriste sulfidi, karbidi i fosfidi prijelaznih metala,² dok se za razvijanje kisika koriste fosfati, oksidi i hidroksidi prijelaznih metala.³ Idealno bi bilo kada bi oba katalizatora mogla uspješno djelovati u istom području pH vrijednosti. Kako bi se prenaponi elektrokatalitičkog sustava smanjili, reakcija razlaganja vode provodi se u jako kiselom ili jako lužnatom području.⁴ Problem se javlja kod neplemenitih metala koji su u jako kiselom mediju dobri katalizatori, a u lužnatom mediju postaju neaktivni i/ili nestabilni. Kombiniranjem svojstava elektrokatalizatora za reakciju razvijanja vodika i elektrokatalizatora za reakciju razvijanja kisika, s ciljem dobivanja heterostrukture koja privlačnim silama može vezati i vodikove i kisikove ione, mogu se dobiti bifunkcionalni katalizatori, čijom se uporabom cjelokupni proces razlaganja vode pojednostavljuje i pojeftinjuje. Bifunkcionalni katalizatori za dobivanje vodika i kisika su uglavnom materijali bazirani na prijelaznim metalima iz tzv. trijade željeza, te se na temelju glavne komponente mogu podijeliti na katalizatore na bazi kobalta (Co), nikla (Ni) i željeza (Fe).

1. OPĆI DIO

1.1. Razlaganje vode kao elektrokemijski proces

Klasični elektrolizer sastoji se iz 3 dijela: vodeni elektrolit, anoda i katoda (slika 1.1). Bifunkcionalni katalizator za reakcije izdvajanja vodika i kisika nanosi se i na katodu i na anodu, čime se ubrzava cjelokupni proces elektrolitičkog cijepanja vode. Kada se anoda i katoda priključe na vanjski izvor napona, na anodi se razvija kisik, a na katodi vodik, kao što je prikazano reakcijama:⁵

sumarna reakcija:

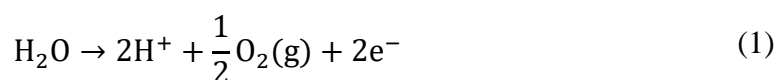


kiseli medij:

katoda:



anoda:

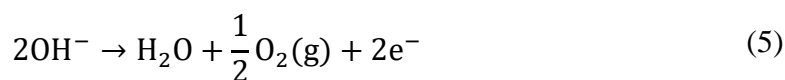


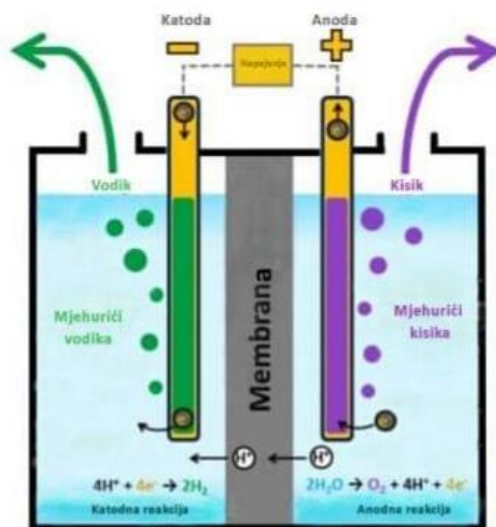
neutralni ili lužnati medij:

katoda:



anoda:





Slika 1.1 Shema elektrolizera.⁶

Za razliku od kiselih elektrolita, lužnati elektroliti omogućavaju korištenje jeftinijih prijelaznih metala i/ili katalizatora na bazi ugljika, umjesto katalizatora na bazi plemenitih metala poput platine (Pt), iridija (Ir) i rutenija (Ru). Također, katalizatori za lužnati medij favoriziraju reakciju razvijanja kisika. Termodinamički napon za reakciju razlaganja vode iznosi 1,23 V (pri 25 °C i 1 atm), neovisno o mediju.⁷ Kako bi se reakcija razlaganja vode mogla odvijati u praksi, u elektrolizeru je potrebno primijeniti veći napon od termodinamičkog, te se on može opisati izrazom:⁸

$$V = 1,23 \text{ V} + \eta_a + |\eta_k| + \eta_\Omega \quad (6)$$

gdje η_a i η_k predstavljaju prenapone anode i katode, a η_Ω prenapon potreban za svladavanje otpora unutar sustava, kao što su otpor elektrolita i otpor na kontaktima vodiča. Prenaponi anode i katode mogu se minimalizirati korištenjem odgovarajućih, visoko aktivnih katalizatora za reakciju razvijanja kisika, odnosno vodika.

1.1.1. Reakcija razvijanja vodika

Reakcija razvijanja vodika obuhvaća tri koraka u kiselom, odnosno lužnatom mediju:⁵

Volmerova reakcija (elektrokemijska adsorpcija vodika)

u kiselom mediju:

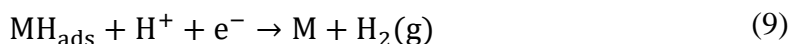


u lužnatom mediju:

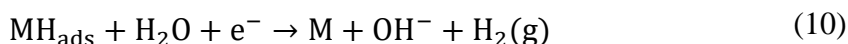


nakon čega slijedi Heyrovskyjeva reakcija (elektrokemijska desorpcija)

u kiselom mediju:



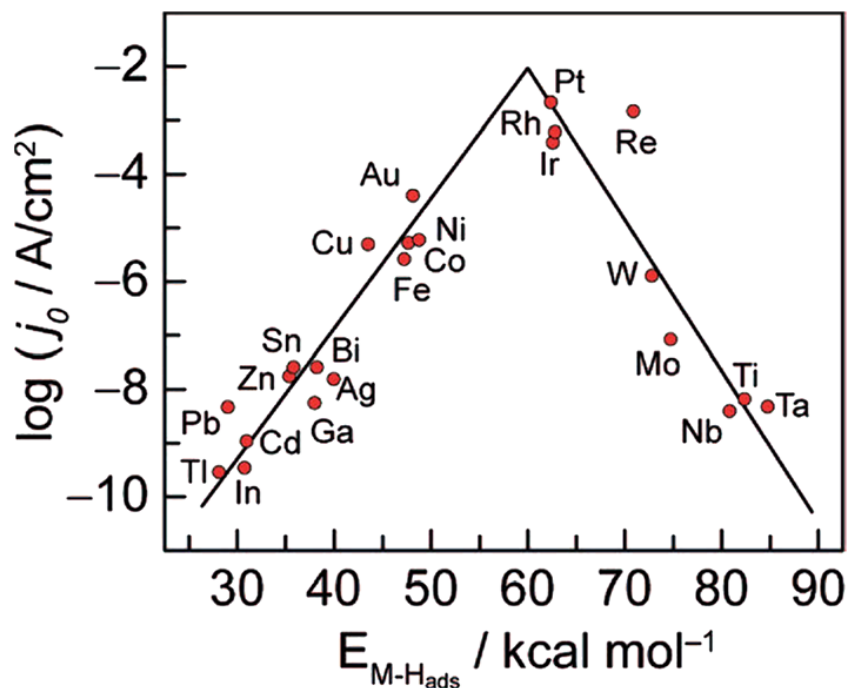
u lužnatom mediju:



ili Tafelova reakcija (kemijska desorpcija)



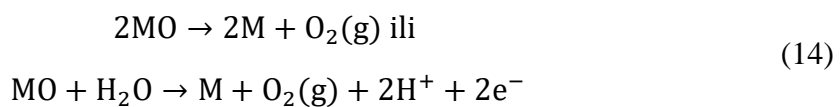
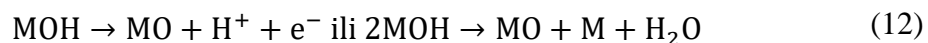
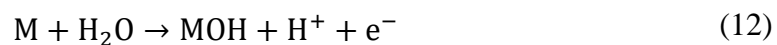
Poznato je da učinkovitost elektrodnog materijala prema reakciji razvijanja vodika ovisi o elektronskoj strukturi. Kao što je prikazano na slici 1.2, Trasatti je grafički prikazao ovisnost gustoće struje, na različitim metalima, o jakosti veze metal-vodik (M-H) u kiselom mediju.⁷ Ova, takozvana "vulkanska krivulja", omogućava brzu i laku usporedbu aktivnosti na različitim metalima. Međutim, ovaj grafički prikaz ne uzima u obzir druge uvjete pri kojima se reakcija odvija, kao što je pH vrijednost otopine. U trodimenzionalnom prikazu, pH vrijednost bi predstavljala treću os.



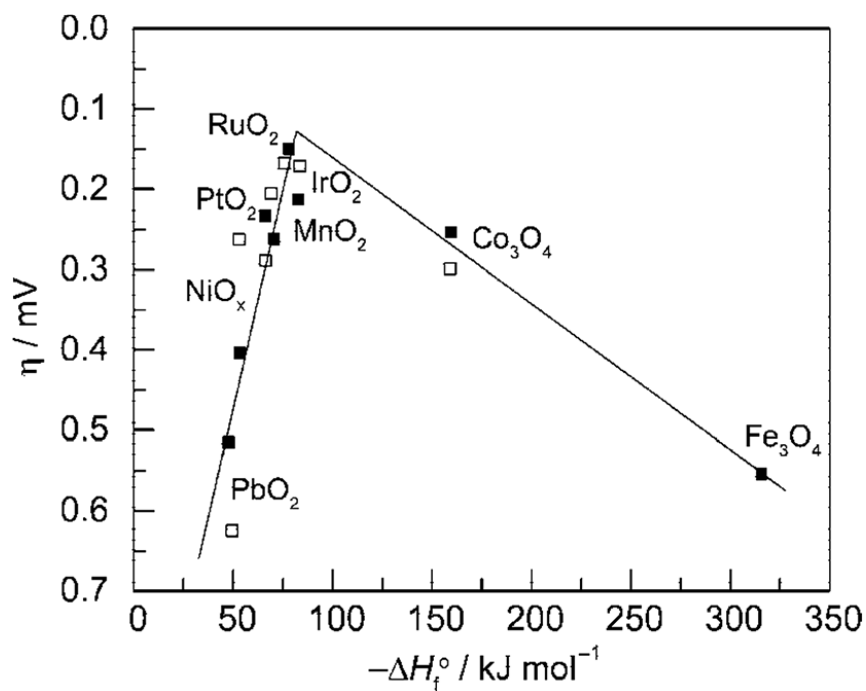
Slika 1.2 Vulkanska krivulja za reakciju razvijanja vodika na različitim metalnim katalizatorima u kiselom mediju.⁸

1.1.2. Reakcija razvijanja kisika

Mehanizam reakcije razvijanja kisika znatno je složeniji od mehanizma razvijanja vodika. Kisik se uglavnom ne razvija na površini samog metala, nego na metalnom oksidu. Stoga je i reakcijski mehanizam nastajanja kisika različit za okside različitih struktura.⁹ Općeniti mehanizam razvijanja kisika može se opisati reakcijama:⁷



Vulkanska krivulja sa slike 1.3 prikazuje ovisnost aktivnosti razvoja kisika na nekim oksidima prijelaznih metala u ovisnosti o entalpiji nastajanja.⁷ Oksidi rutenija i iridija, RuO_2 i IrO_2 , nalaze se na vrhu krivulje uslijed njihovog niskog redoks potencijala i dobre električne vodljivosti. Međutim njihova visoka cijena i ograničena aktivnost za reakciju razvijanja vodika uvjetuju njihovu slabu upotrebljivost kao bifunkcionalnih katalizatora u reakciji razlaganja vode. S druge strane, jeftiniji i praktičniji bifunkcionalni katalizatori na bazi kobaltovog fosfata ili fosfida te niklovog sulfida, pokazuju visoku aktivnost za reakcije razvijanja i vodika i kisika.



Slika 1.3 Vulkanska krivulja aktivnosti razvijanja kisika na oksidima različitih metala, u kiselom (▪) i lužnatom mediju (◻).⁸

1.2. Razvoj bifunkcionalnih elektrokatalizatora

Idealni bifunkcionalni katalizator za reakcije razvijanja vodika i kisika je onaj koji je istovremeno prihvatljive cijene, aktivan i trajan u istom elektrolitu. Za reakciju razlaganja vode, ovisnost gustoće struje o anodnom ili katodnom prenaponu može se predstaviti Tafelovim pravcima. Prenapon linearno ovisi o logaritmu gustoće struje, što se može opisati Tafelovom jednačinom:⁷

$$\eta = a + b \log(j) \quad (15)$$

gdje je b nagib pravca, ovisan o mehanizmu reakcije na elektrodi. Prema ovoj jednadžbi, kada je $\eta = 0$, dobivena gustoća struje naziva se gustoćom struje izmjene (j_0) i predstavlja unutrašnju (intrinzičnu) aktivnost katalizatora u stanju ravnoteže.¹⁰ Kako bi bifunkcionalni katalizator bio pogodan za reakcije razvijanja vodika i kisika, mora imati visoku gustoću struje izmjene j_0 i nizak nagib pravca b . Pri uspoređivanju vrijednosti gustoća struje izmjene, bitno je osigurati jednak broj aktivnih mjesta na katalizatoru, tako što se uvijek koristi jednaka količina aktivne tvari.^{1,5}

Idealni bifunkcionalni katalizator bi, pored već navedenih, trebao posjedovati i neke od ovih karakteristika:⁷ visoku aktivnost u širokom području pH vrijednosti, mogućnost djelovanja pri istovremeno nižim prenaponima i visokim gustoćama struje, mogućnost lake i ekonomične izradbe, mogućnost kombiniranja s jeftinijim i pristupačnijim materijalima, te dug vijek trajanja (godine ili čak desetljeća).

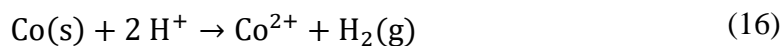
Prijelazni metali iz tzv. trijade željeza, Ni, Co i Fe, pokazuju visoku katalitičku aktivnost za reakcije razvijanja vodika i kisika. Obično se ovi metali koriste u obliku fosfida, a nešto rjeđe u obliku oksida, nitrida i sulfida. Dije se prema osnovnom metalu na katalizatore bazirane na kobaltu, niklu i željezu.

1.3. Kobalt

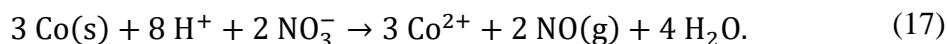
Kobalt je 1735. godine otkrio Georg Brand. Ime je dobio po njemačkom duhu koji čuva metale u zemlji – *kobold* ili od grčke riječi *cobalos* što znači rudnik.¹¹ U Zemljinoj kori je maseni udio kobalta oko 0,001%, a uglavnom se javlja u obliku arsenida ili sulfida kao *kobaltov sjajnik* ili *kobaltit* ($\text{CoAs}_2 \cdot \text{CoS}_2$) i *smaltit* (CoS_2). Kobaltne rude se rijetko nalaze samostalno. Obično se pojavljuju zajedno s rudama bakra i nikla.

Kobalt je sjajan, plavkastobijel i vrlo tvrd metal. Izrazito je feromagnetičan, tj. magnetsko polje ga jako privlači, a magnetizam ostaje i nakon prestanka djelovanja polja, do temperature od 1150 °C.

Zbog negativnog standardnog redoks-potencijala otapa se u kiselinama:

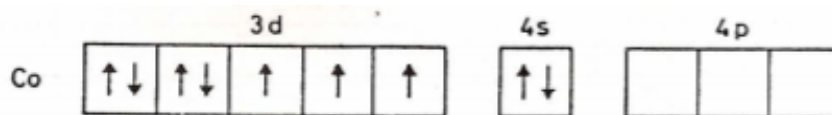


Otapanje je lakše u kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje. Reakcija s razrijeđenom dušičnom kiselinom može se prikazati jednadžbom (17):



S koncentriranom dušičnom kiselinom kobalt prelazi u pasivno stanje. Slabo reagira s lužinama.

Elektronska konfiguracija kobalta je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$. U shematskom prikazu, elektronska konfiguracija kobalta izgleda kao na slici 1.4:



Slika 1.4 Elektronska konfiguracija kobalta.¹²

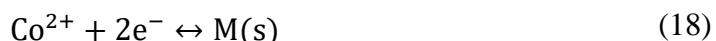
U tablici 1.1 prikazana su neka svojstva kobalta.

Tablica 1.1 Neka svojstva kobalta.

Redni broj	27
Metalni radijus/nm	0,125
Ionski radijus/nm	
M^{2+}	0,082
M^{3+}	0,064
Kristalna struktura	heksagonska gusta slagalina
Talište/ $^{\circ}\text{C}$	1495
Vrelište/ $^{\circ}\text{C}$	2870
Gustoća/ gcm^{-3}	8,9
Energija ionizacije/eV	
$E_i(\text{I})$	7,86
$E_i(\text{II})$	17,06
$E_i(\text{III})$	33,50
Koeficijent elektronegativnosti	1,8
Standardni redoks-potencijal, E°/V	
M^{2+}/M	-0,28
M^{3+}/M^{2+}	+1,92

Prva energija ionizacije kod kobalta označava proces $3d^7 4s^2 \rightarrow 3d^8$. Konfiguracija Co^+ iona $3d^8$ nešto je stabilnija od konfiguracije $3d^7 4s^1$.

Standardni redoks-potencijal za reakciju:



ima negativnu vrijednost, što znači da se kobalt dobro otapa u nerazrijeđenim oksidirajućim kiselinama uz oslobađanje vodika.

Odgovarajući standardni redoks-potencijal za reakciju:



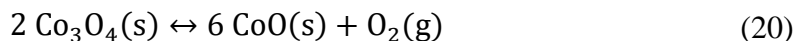
pokazuje da je Co^{3+} ion vrlo jako oksidacijsko sredstvo koje može oksidirati kisik iz vode.

Kobalt se uglavnom koristi u metalurgiji za izradu raznih slitina, gdje su osobito važne slitine otporne na koroziju i slitine za permanentne magnete. Također se koristi za dobivanje spojeva kobalta, bojanje stakla i neke druge specifične namjene, poput korištenja radioaktivnog izotopa Co relativne atomske mase 60, s vremenom poluraspada od 5,27 godina, u medicinskoj radioterapiji te kod ispitivanja materijala kao izvor prodornog γ -zračenja.¹³

1.3.1. Spojevi kobalta

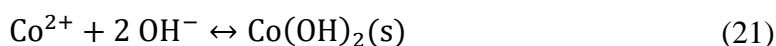
Premda se kod kobalta mogu naći spojevi gdje kobalt ima stupnjeve oksidacije od 0 do +4, ipak najveći dio spojeva pripada stupnjevima oksidacije +2 i +3. Izravnom sintezom između Co i halogenih elemenata nastaju Co^{2+} -halogenidi, izuzev sinteze s fluorom, gdje umjesto CoF_2 nastaje smjesa CoF_2 i CoF_3 . Kako je Co^{3+} jako oksidacijsko sredstvo, ne može se očekivati postojanje ni triklorida (CoCl_3), ni tribromida (CoBr_3), ni trijodida (CoI_3). Vodene otopine Co^{2+} soli daju ružičasto obojenje, zbog prisutnog $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ iona.

Kobalt (II) oksid (CoO) moguće je dobiti zagrijavanjem Co na zraku, zagrijavanjem hidroksida ili karbonata te zagrijavanjem viših oksida kobalta pri temperaturi od 900 °C, kako je prikazano jednadžbom (20):



Reakcija je reverzibilna. Zagrijavanjem CoO s kisikom pri 100 °C nastaje Co₃O₄, no daljnjim zagrijavanjem oksidacija ne ide do Co₂O₃.

Dodatkom alkalijevih hidroksida otopini koja sadrži Co²⁺ ione taloži se kobalt (II) hidroksid (Co(OH)₂), modre ili ružičaste boje, ovisno o veličini čestica (manje čestice daju modro obojenje):



Stajanjem na zraku Co(OH)₂ se oksidira do CoOOH (odnosno Co₂O₃·H₂O).

Kobalt sa sumporom tvori nekoliko sulfida: CoS, CoS₂, Co₄S₃, Co₉S₈, Co₃S₄. Dodatkom S²⁻ iona u otopinu koja sadrži Co²⁺ ione, bez prisutnosti zraka, taloži se amorfni crni talog kobalt (II) sulfida, CoS:



Otapanjem kobalta, kobaltovog(II) oksida, hidroksida ili karbonata u razrijeđenoj sumpornoj kiselini nastaje otopina iz koje kristalizira ružičasti kobaltov(II) sulfat heptahidrat (CoSO₄·7H₂O). Provođenjem istog postupka, ali sa razrijeđenom dušičnom kiselinom, dobije se otopina iz koje kristalizira crveni kobaltov(II) nitrat heksahidrat (Co(NO₃)₂·6H₂O).

1.3.2. Katalizatori na bazi kobalta

Kobaltovi spojevi predstavljaju neke od najpogodnijih spojeva za izradu bifunkcionalnih katalizatora za reakciju razlaganja vode. Među njima, najznačajniji su fosfati. 2012. godine sintetizirane su nanočestice H₂-CoCat procesom elektrodepozicije iz kobaltovih soli uz fosfatni pufer.¹⁴ Dobiveni H₂-CoCat sastoji se od metalnog kobalta prekrivenog slojem kobalt-okso/hidroksio-fosfata i korišten je kao katalizator za reakciju razvijanja vodika. H₂-CoCat bi se također mogao pretvoriti u amorfni film kobaltovog oksida (O₂-CoCat), u svrhu kataliziranja reakcije razvijanja kisika. Prijelaz iz jednog od ovih oblika u drugi je u potpunosti reverzibilan. Jiang *et al.* pripremili su film

kombinacijom kobalta i fosfora (Co-P), primjenom potenciodinamičke elektrodepozicije.¹⁵ Pripremljeni Co-P film pokazao je značajnu katalitičku aktivnost za reakcije razvijanja vodika i kisika u 1 M KOH. Kako bi se postigla gustoća struje od 10 mA cm⁻², potrebno je osigurati prenapone od samo -94 mV i 345 mV (u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu, SVE), kako bi se omogućile reakcije razvijanja vodika i kisika. Odgovarajuće vrijednosti nagiba Tafelovih pravaca su 42 i 47 mV dec⁻¹. Elektrolizer, u kojem se koristi Co-P film kao anodni i katodni katalizator, pokazuje izvanrednu aktivnost i stabilnost, čak i kada ga se uspoređi s Pt i IrO₂ kao katalizatorima. Sintetiziranje nanostrukturnih poroznih Co fosfida/fosfata moglo bi omogućiti dobivanje materijala jedinstvenih svojstava, poput velike specifične površine i olakšanog prijenosa tvari unutar same strukture. Ovakav film bi izravno mogao funkcionirati kao katalizator za dobivanje i vodika i kisika, sa izvanrednom aktivnosti uz potencijale od 35 do 220 mV (vs. SVE) i s nagibima Tafelovih pravaca od 53 i 65 mV dec⁻¹.

Materijali na bazi fosfida čine važnu skupinu komponenti s izvanrednom aktivnosti za reakciju razvijanja vodika¹⁶, a od nedavno se istražuje i njihovo djelovanje na reakciju razvijanja kisika. Istraživanja su pokazala kako Co-P/NC, izrađen od nanočestica CoP i Co₂P, ugrađenih u matrice ugljika s primjesama dušika, ima veliku specifičnu površinu (183 m² g⁻¹) i velike pore, te stoga ima odlična katalitička svojstva za reakcije razvijanja vodika i kisika.¹⁷ Primjenom Co-P/NC postiže se gustoća struje od 10 mA cm⁻² uz prenapon od -154 mV vs. SVE za reakciju razvijanja vodika i 319 mV vs. SVE za reakciju razvijanja kisika, u 1 M KOH.

Kako bi se poboljšala vodljivost CoP i olakšao prijenos tvari na površini elektrode, proizvedene su porozne CoP nanocijevi u kombinaciji s niklovom pjenom.¹⁸ U lužnatom mediju, ovakva elektroda pokazuje iznimnu aktivnost i stabilnost, čak bolju nego Pt i IrO₂.

Pri istraživanju bifunkcionalnih katalizatora na bazi Co-P poželjno je primijeniti *in situ* spektroskopiju, kako bi se što točnije odredila stvarna struktura korištenog materijala.

CoSe₂ pokazuje visoku katalitičku aktivnost pri razvijanju ili vodika ili kisika.¹⁹ Uvrštavanje neke nove komponente unutar CoSe₂ sustava moglo bi potaknuti dvostruku aktivnost pri razlaganju vode, kako za razvijanje vodika, tako i za razvijanje kisika. Ugrađivanjem NiFe slojevitog dihidroksida unutar Co_{0,85}Se nanoslojeva na poliranom

grafitu²⁰, dobije se materijal koji pokazuje odličnu aktivnost tijekom reakcije razvijanja kisika. Potencijalom od samo 1.50 V (vs. SVE) postiže se gustoća struje od 150 mA cm⁻².

Amorfni Co₂B visoko je djelotvoran kao elektrokatalizator u reakciji razvijanja kisika u lužnatom mediju, a također pokazuje aktivnost i za reakciju razvijanja vodika.²¹ Užareni Co₂B pri temperaturi od 500 °C uspješnije razvija kisik nego IrO₂ i RuO₂, a ujedno pokazuje i visoku elektrolitičku stabilnost pri 10 mA cm⁻² u trajanju od 60 h. Dodatkom bora smanjuje se termodinamička i kinetička barijera za reakciju hidrooksidacije te se omogućuje stvaranje prijelaznog kompleksa OOH*, što favorizira reakciju razvijanja kisika.

Uzevši u obzir kemijsku sličnost između Co₂B, CoP i CoSe₂, elektrokemijsko djelovanje ovih komponenti pokazuje da čimbenici poput specifične površine, sposobnost prijenosa naboja i promjene strukture, uveliko utječu na njihovu elektrokemijsku aktivnost.

Vrhunska električna vodljivost važno je svojstvo elektrokemijski aktivnih katalizatora. Stoga im se povremeno dodaje grafit u svrhu poboljšanja vodljivosti. Međusobno djelovanje ugljika i nanočestica metalnih oksida može preinačiti fizikalno-kemijska svojstva i elektronsku strukturu, te pospješiti prijenos elektrona.²² Jin i suradnici sintetizirali su materijal sastavljen od kobalta, kobaltovih oksida i ugljika obogaćenog dušikom (CoO_x@CN). Odlična aktivnost CoO_x@CN za reakciju razvijanja vodika pripisuje se dobroj električnoj vodljivosti ugljika obogaćenog dušikom, zajedničkom djelovanju Co i Co oksida, kao i poboljšanoj stabilnosti Co nanočestica, zahvaljujući ugljiku. Također, CoO_x@CN pokazuje visoku aktivnost za reakciju razvijanja kisika, postizući gustoću struje od 10 mA cm⁻² pri prenaponu od samo 0.26 V. Katalitičko djelovanje CoO_x@CN u reakciji razvijanja kisika značajno se poboljšava nakon odvijanja reakcije dobivanja vodika u trajanju od 30 minuta, što se pripisuje povećanom broju Co²⁺.

Od bimetalnih oksida očekuje se povećana aktivnost u reakcijama razvijanja vodika i kisika, u odnosu na same metalne okside. Aktivnost bimetalnih oksida može se poboljšati kontroliranom promjenom valentnosti pojedinih metalnih komponenti.²³ Na primjer, sintetizirani nikal-kobalt-oksid NiCo₂O₄, u obliku izdubljenih mikrokvadara pokazuje visoku katalitičku aktivnost u reakcijama razvijanja vodika i kisika. S druge

strane, nanočestice Co-Mn oksida, okružene česticama ugljika, pokazuju visoku aktivnost za cjelokupnu reakciju razlaganja vode.²⁴ Homogene nanočestice CoMnO služe kao dobar katalizator za reakciju izdvajanja kisika, uz jače privlačne sile za OH⁻, a slabije za O₂ nego CoO i MnO. Okvir od ugljika, obogaćen dušikom, predstavlja dobar katalizator za reakciju razvijanja vodika, a ujedno olakšava prijenos elektrona i iona do nanočestica CoMnO. Ovakva mrežasta struktura, sa slojem ugljika između susjednih nanočestica CoMnO, djelotvorna je pri povećanju broja katalitički aktivnih mjesta i pri sprečavanju aglomeracije i otapanja nanočestica. Stoga bi struktura poput CoMnO@CN mogla katalizirati reakcije razvijanja i vodika i kisika u lužnatom mediju.

Porozni materijali sa 3D strukturom široko se primjenjuju u elektrokemijskim reakcijama. Interesantna je sinteza elektrokatalitičkih materijala sastavljenih od 1D nanostrukture i 3D porozne strukture. Ovakvi materijali imaju veliku specifičnu površinu, pogodnu vodljivost i brz prijenos naboja tijekom provedbe procesa elektrolize. Na primjer, materijal izrađen od 1D nanocijevi NiCo₂S₄, postavljenih na 3D niklovu pjenu,²⁵ pokazuje izuzetnu aktivnost u reakciji cijepanja vode, sa istaknutom aktivnosti i stabilnosti. Zbog povećane površine, trodimenzionalna struktura nanocijevi na pjenu olakšava odvijanje reakcija na granici elektroda-elektrolit. Novija istraživanja pokazuju kako sustav, izrađen potpuno od nanocijevi NiCo₂O₄ i Ni_{0.33}Co_{0.67}S₂ (na titanijskoj foliji), predstavlja homolognu, visoko djelotvornu kombinaciju za reakciju razlaganja vode.

1.4. Tranzijente elektrokemijske tehnike

Tranzijentne elektrokemijske tehnike temelje se na pobudi sustava naponom ili strujom i praćenju odziva sustava. Dije se na:

1. elektrokemijske tehnike s upravljanjem potencijala elektrode:

1.a ciklička voltometrija

1.b kronoamperometrija

1.c elektrokemijska impedancijska spektroskopija

1.d kronokulometrija

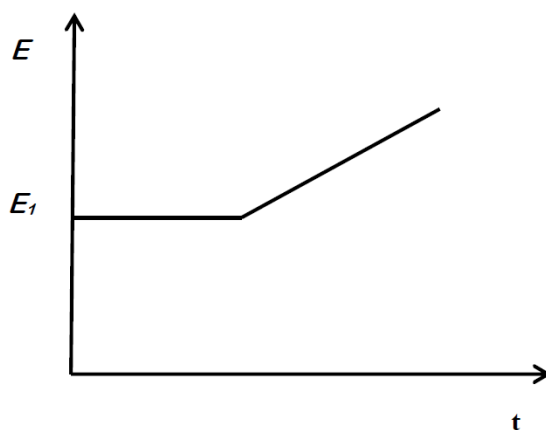
2. elektrokemijske tehnike s kontroliranom strujom

2.a kronopotenciometrija.

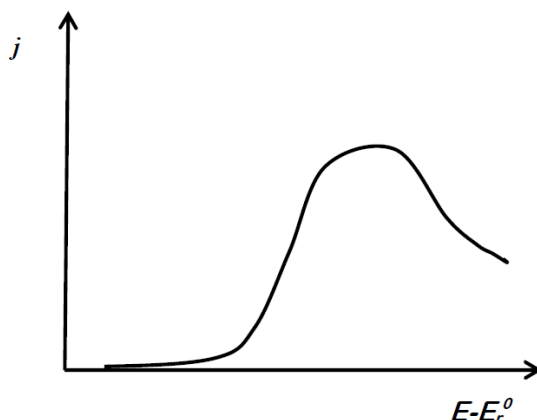
U eksperimentalnom dijelu ovog završnog rada korištene su simulacije kronoamperometrije s linearnom promjenom potencijala (linearna polarizacija) te elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

1.4.1. Metoda linearne polarizacije

Kronoamperometrija s linearnom promjenom potencijala, odnosno linearna polarizacija, je metoda ispitivanja istosmjernom strujom s ciljem određivanja polarizacijskog otpora u ispitivanom sustavu elektroda/elektrolit. Elektroda se pobuđuje linearno rastućim naponom, obično brzinom od 2 do 5 mV s⁻¹, a kao odziv se prati ovisnost promjene struje o narinutom naponu.



Slika 1.5 Signal pobude linearne polarizacije.¹³



Slika 1.6 Signal odziva linearne polarizacije.¹³

Mjerenjem struje u ovisnosti o potencijalu koji se vrlo sporo mijenja u vremenu (tzv. kvazipotenciostatski uvjeti) u blizini ravnotežnog potencijala reakcije dobivaju se osnovni kinetički podatci. Dobivena struja prikazuje se u logaritamskoj skali. Ravnotežna struja određuje se iz Tafelovog dijagrama potencijal-struja korištenjem linearnog dijela krivulje do ravnotežnog potencijala. Metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca temelji se na Butler – Volmerovoj jednačbi, koja prikazuje ovisnost struje o potencijalu:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \right\} \quad (23)$$

gdje je j gustoća struje [$A \cdot m^{-2}$], j_0 gustoća struje izmjene [$A \cdot m^{-2}$], η prenapon [V], z broj elektrona, F Faradayeva konstanta [$F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$], R opća plinska konstanta [$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$], T termodinamička temperatura [K], a α koeficijent prijenosa.²⁶

U svakom sustavu je ukupna struja jednaka razlici anodne i katodne komponente struje. Povećanjem prenapona, reakcija redukcije se usporava, dok se reakcija oksidacije ubrzava. Kada je prenapon dovoljno negativan, struja oksidacije se može zanemariti, te u jednačbi (23) nestaje prvi član, a jednačba poprima sljedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \right\} \quad (24)$$

koji se logaritmiranjem prevodi u sljedeći oblik:

$$\eta = \frac{-2.303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \log j_0 - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \log j_k \quad (25)$$

a pojednostavljeno se može prikazati kao:

$$\eta = a + b \log(j) \quad (26)$$

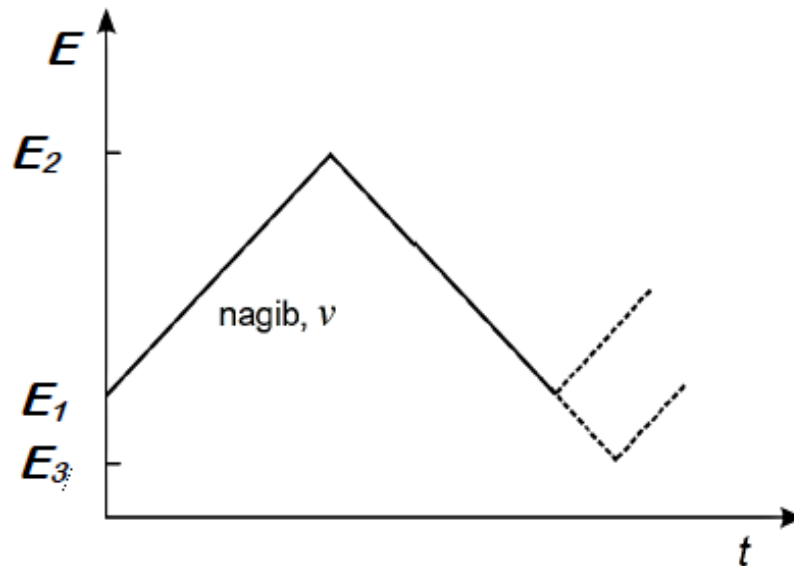
gdje je a odsječak, a b nagib Tafelovog pravca.

Pri potencijalu pozitivnijem od reverzibilnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste protječe samo osnovna struja. Pomicanjem potencijala u negativnom smjeru u blizini reverzibilnog potencijala dolazi do znatnog porasta brzine redukcije, te je na voltamogramu uočljiv uzlazni dio krivulje odziva. Uz površinu radne elektrode opada koncentracija oksidansa, javlja se koncentracijski gradijent i dolazi do difuzije čestica oksidansa iz otopine prema površini elektrode. Pri tome se na površini elektrode taloži reducirani oblik elektroaktivne tvari, koji se kreće u suprotnom smjeru od oksidansa (s površine elektrode u otopinu). Kada struja odziva postigne maksimalnu vrijednost, trenutačno dolazi do redukcije svih čestica oksidansa koji se nalaze na površini elektrode, stoga je koncentracija oksidansa na površini elektrode jednaka nuli. Što se više iscrpljuje oksidans iz otopine do površine elektrode, to brzina difuzije i struja odziva više opadaju.²⁷

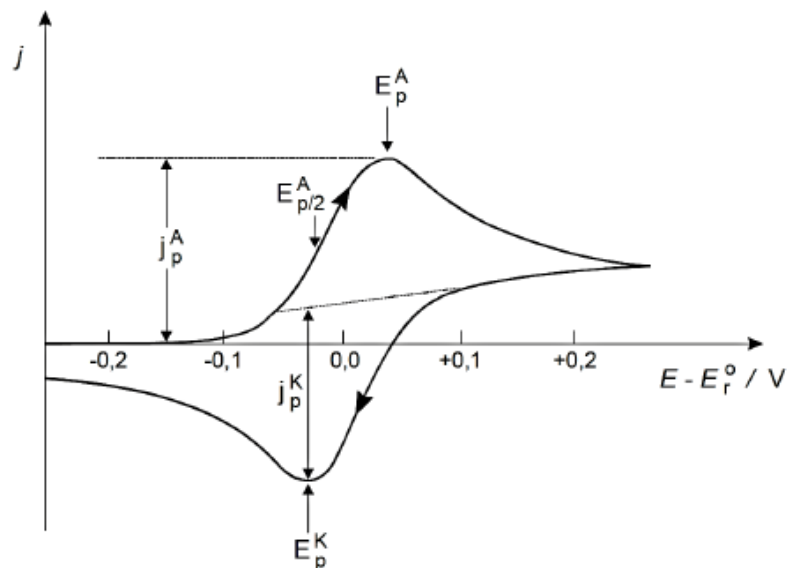
1.4.2. Metoda cikličke voltametrije

Ciklička voltametrija jedna je od najkorištenijih elektrokemijskih metoda pri istraživanju procesa oksidacije i redukcije neke molekulske vrste, a također se primjenjuje za istraživanje kemijskih reakcija iniciranih prijenosom elektrona, uključujući i katalitičke reakcije.²⁸ Ciklički voltamogrami su grafički prikaz signala odziva voltametrije. Prikladni su za kvantitativnu analizu i određivanje kinetičkih parametara, iako je u nekim slučajevima teško zaobići eksperimentalne pogreške poput interferencije sa strujom nabijanja dvosloja pri istraživanju formiranja novih faza.¹³ Metode skokovite promjene potencijala prikladnije su za rješavanje tog problema.

Princip cikličke voltametrije temelji se na promjeni potencijala radne elektrode u pozitivnom ili negativnom smjeru i natrag, brzinom od nekoliko mV s^{-1} do nekoliko stotina V s^{-1} , pri čemu je registrirana struja funkcija narinutog potencijala. Potencijal radne elektrode mjeri se prema referentnoj elektrodi, najčešće zasićenoj kalomel elektrodi (ZKE) ili Ag/AgCl elektrodi.²⁶



Slika 1.7 Trokutasti signal pobude cikličke voltametrije.¹³

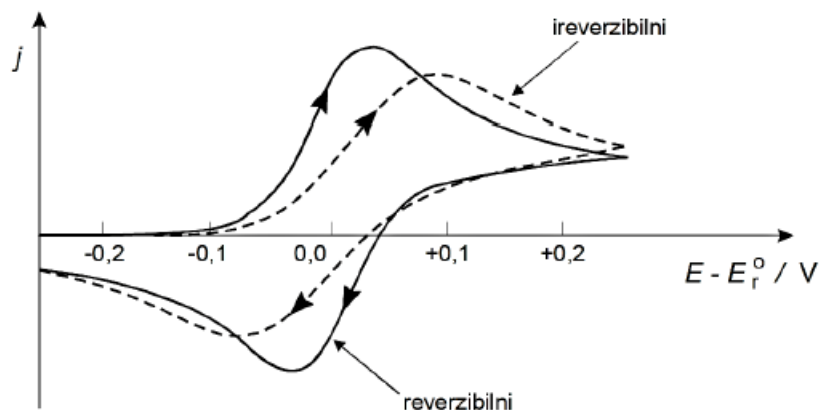


Slika 1.8 Signal odziva cikličke voltametrije za jednostavnu, reverzibilnu reakciju.¹³

Specifične eksperimentalne varijable za cikličku voltametriju su granice potencijala (E_1 , E_2 i E_3 , prikazano na slici 1.7), smjer promjene potencijala i brzina promjene potencijala, v . Granice potencijala definiraju dopuštene elektrodne reakcije. Eksperiment obično počinje pri potencijalu pri kojem se elektrodna reakcija ne odvija, odnosno gdje je $j = 0$, a potom se pomiče prema pozitivnijim vrijednostima potencijala, za proučavanje reakcije oksidacije, odnosno prema negativnijim, za proučavanje reakcije redukcije. Na slici 1.8 vidljivo je da krivulja ima izražen strujni vrh i da gustoća struje raste kako raste brzina promjene potencijala, do određene vrijednosti. Maksimalna gustoća struje za reverzibilnu reakciju određuje se prema vrijednosti struje stacionarnog stanja za početnu reakciju. Promjenom potencijala prema pozitivnijim vrijednostima, kroz područje potencijala gdje se odvija reakcija oksidacije ($\text{Red} \rightarrow \text{Oks} + ze^-$), smanjuje se površinska koncentracija reduciranog oblika ispitivanog uzorka (Red). Taj proces se nastavlja sve dok površinska koncentracija ne postigne vrijednost 0 i ostane 0 pri pozitivnijim potencijalima.

U cikličkoj voltametriji bilježi se $i - j - E$ odziv u povratnom dijelu ciklusa. U blizini ravnotežnog potencijala E_r za Oks/Red redoks-par, omjer koncentracije Red i Oks na površini mora se promijeniti, što se postiže redukcijom prethodno oksidirane komponente ($\text{Oks} + ze^- \rightarrow \text{Red}$), zbog čega struja u povratnom dijelu ciklusa mijenja predznak. Nakon dovoljnog smanjenja potencijala, katodna struja dostiže svoj maksimum.

Reakcije sporog prijelaza elektrona potrebno je potaknuti narinutim prenaponom. Stoga se strujni vrh procesa oksidacije pomiče prema pozitivnijim vrijednostima potencijala, a strujni vrh procesa redukcije prema negativnijim vrijednostima potencijala. Udaljenost između dva strujna vrha se povećava i u konačnici postaje veća od one za reverzibilni proces. Oblici strujnih vrhova postaju razvučeniji, budući da prenapon raste s porastom gustoće struje.



Slika 1.9 Usporedba cikličkih voltamograma za reverzibilni i ireverzibilni proces.¹³

1.4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je mjerna tehnika koja se zasniva na primjeni izmjeničnog pobudnog signala (struje ili potencijala) na ispitivani sustav, mjerenju, te analizi odziva (struje ili potencijala) strujnog kruga kao funkciji frekvencije na pobudni signal. EIS tehnika koristi vrlo male i promjenjive pobudne amplitude potencijala u rasponu od 5 do 10 mV od vrha do vrha vala, širokog raspona frekvencija od 1 mHz do 100 kHz.²⁹

Kod mjernih tehnika gdje se koristi istosmjerna struja mogu se javiti ozbiljne greške pri mjerenju potencijala, budući da su takve mjerne tehnike destruktivne i narušavaju sustav, odnosno mijenjaju stanja površine radne elektrode i njene okoline. Kod EIS tehnike ovakva pogreška je izbjegnuta, budući da EIS ne uključuje linearnu promjenu potencijala, pa je moguće mjerenja provesti i u slabo vodljivim otopinama.

U teoriji istosmjerne struje, gdje je frekvencija (broj titraja u sekundi) jednaka 0 Hz, otpor je definiran Ohmovim zakonom:

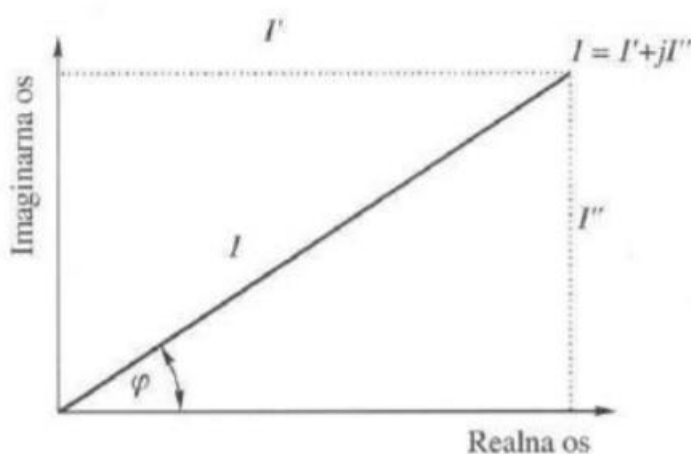
$$E = I \cdot R \quad (27)$$

gdje je E potencijal [V], I jakost električne struje [A], a R otpor [Ω]. U teoriji izmjenične struje, gdje frekvencija nije jednaka 0, vrijedi analogna jednadžba:

$$E = I \cdot Z \quad (28)$$

gdje je Z impedancija [Ω], analogna otporu kod istosmjerne struje.

Metodom vektorske analize moguće je opisati krivulju signala pobude i odziva. Kako je uobičajeno prikazivati vektore kompleksnim brojevima, tako se komponenta vektora s osi apscisa predstavlja realnim brojem, dok se komponenta s osi ordinata množi imaginarnom jedinicom, j . Strujni vektor grafički se opisuje veličinom jakosti struje (I), koja se kao vektor razlaže na realnu (I') i imaginarnu (I'') komponentu, te faznim kutom (φ) u koordinativnom sustavu, kao što je prikazano na slici 1.10.



Slika 1.10 Vektor struje opisan realnom (I') i imaginarnom (I'') komponentom.²⁹

Strujni vektor se može iskazati kao zbroj realne i imaginarne komponente, kako je vidljivo iz jednadžbe (29):

$$I = I' + I''j \quad (29)$$

gdje je $j = \sqrt{-1}$.

Analogno struji i impedancija se može izraziti kao zbroj realne i imaginarne komponente:

$$Z = Z' + Z''j \quad (30)$$

odnosno kao omjer vektora potencijala i vektora struje:

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (31)$$

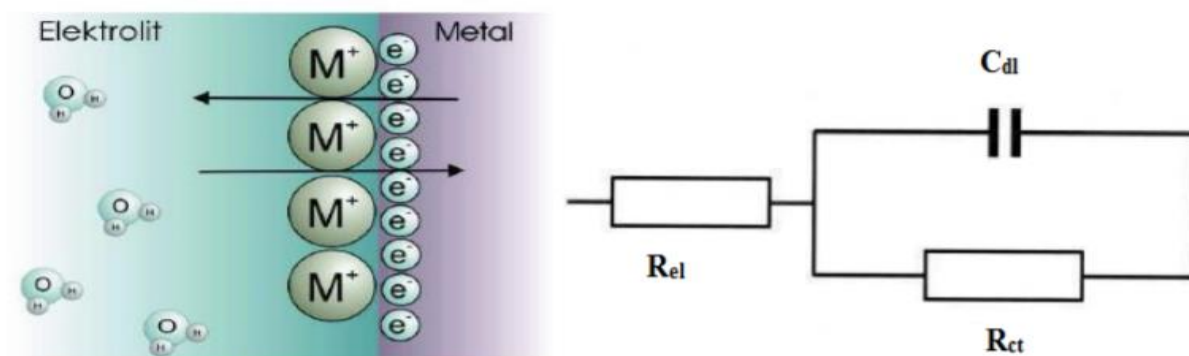
Prema slici 1.10, apsolutna vrijednost impedancije (ili radijus vektora) je:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (32)$$

a fazni kut je:

$$\text{tg}\theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (33)$$

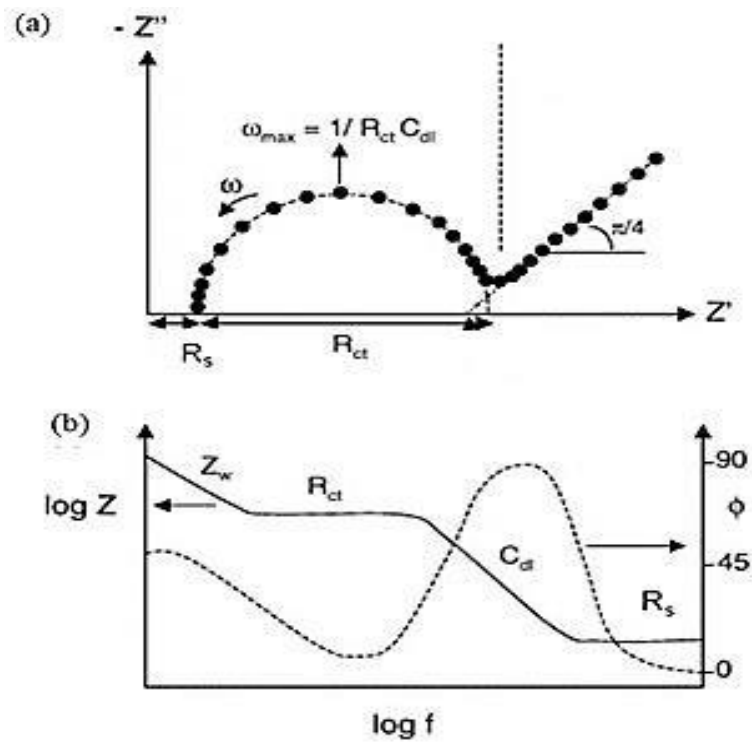
Impedancijski odziv svakog mjerenja može se predočiti ekvivalentnim strujnim krugom, pri čemu svaki električki element aproksimira određeno svojstvo elektrokemijske ćelije. Međufazna granica elektroda/elektrolit može se predočiti Randlesovim električkim krugom (slika 1.11).



Slika 1.11 Granica faza elektroda/elektrolit i Randlesov ekvivalentni električki krug.²⁹

Čistim otpornikom (R_{el}), serijski spojenim u Randlesovom strujnom krugu, može se opisati neželjeni otpor elektrolita ili omski otpor između radne i referentne elektrode. Granica faza elektroda/elektrolit može se opisati kao faradajski i nefaradajski sustav. Nefaradajski sustav je međufazni sustav u kojem dolazi do promjena na granici faza elektroda/elektrolit, a posljedica je nabijanje i izbijanje elektrokemijskog dvosloja. Aproksimacija se vrši paralelno spojenim kondenzatorom (C_{dl}). Faradajski sustav je međufazni sustav unutar kojeg se, pored nefaradajskih procesa, javljaju i dodatne reakcije u kojima dolazi do prijenosa elektrona i koje pokazuju polarizacijski otpor, a aproksimiraju se paralelno spojenim otpornikom (R_p).

Ekperimentalni podatci dobiveni provođenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se prikazati na više načina, no Nyquistov i Bodeov grafički prikaz najčešće su korišteni (slika 12). Nyquistov grafički prikaz daje ovisnost imaginarne komponente impedancije Z'' o realnoj komponenti impedancije Z' (slika 1.12.a). Bodeov dijagram prikazuje ovisnost logaritma impedancije $\log Z$ i faznog kuta θ o logaritmu frekvencije $\log f$ (slika 1.12.b).



Slika 1.12 Primjer grafičkog prikaza rezultata EIS: (a) Nyquistov i (b) Bodeov prikaz.³⁰

2. EKSPERIMENTALNI DIO

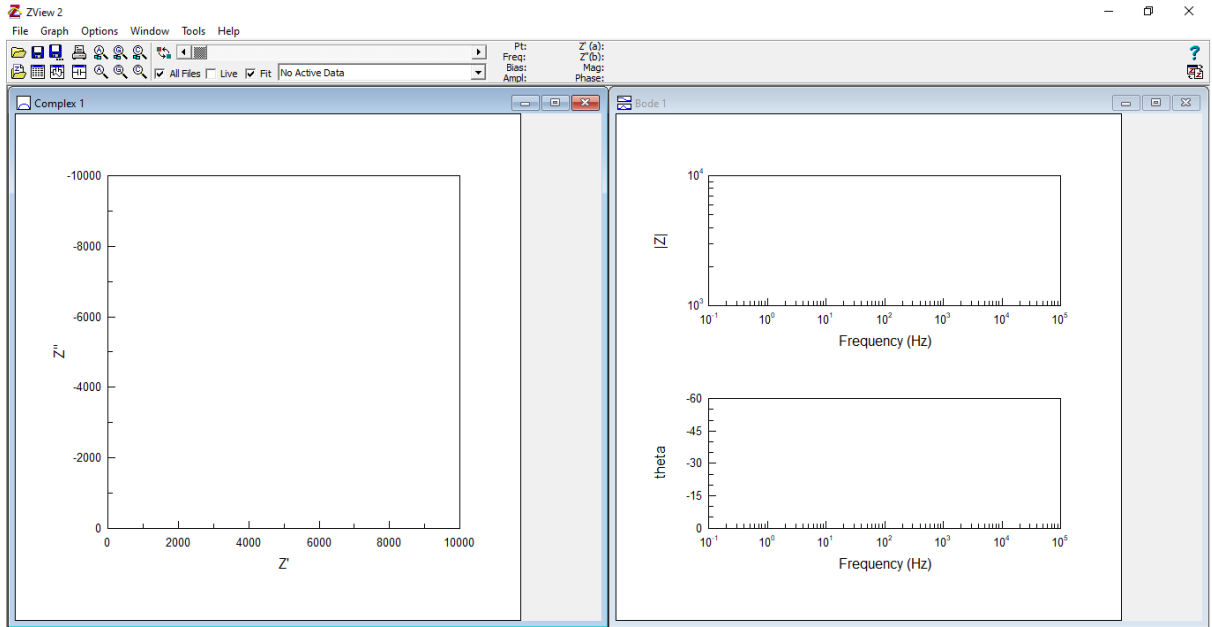
Prvi zadatak završnog rada je simulirati struja – potencijal odgovor elektrode od kobalta za reakciju razvijanja vodika u 1 M otopini NaOH pri temperaturi 25 °C za područje prenapona od -120 mV do -280 mV uz slijedeće parametre: nagib katodnog Tafelovog pravca 115 mV dec⁻¹ i gustoća struje izmjene $5,6 \times 10^{-6}$ A cm⁻².

Za simuliranje struja - potencijal odgovora korišten je računalni program SigmaPlot ver. 10 za Windowse proizvođača Systat Software Inc. U programu, u tabličnom kalkulatoru, konstruirana je kolona s vrijednostima prenapona za reakciju razvijanja vodika (η_{HER}) od -120 mV do -280 mV, uz korak od 1 mV. Korištenjem jednadžbe (26) te zadatih vrijednosti nagiba katodnog Tafelovog pravca 115 mV dec⁻¹ i gustoća struje izmjene $5,6 \times 10^{-6}$ A cm⁻² za navedene prenapone izračunata je pripadajuća vrijednost gustoće struje. Dobiveni rezultati prikazani su u obliku log j vs. η_{HER} ovisnosti.

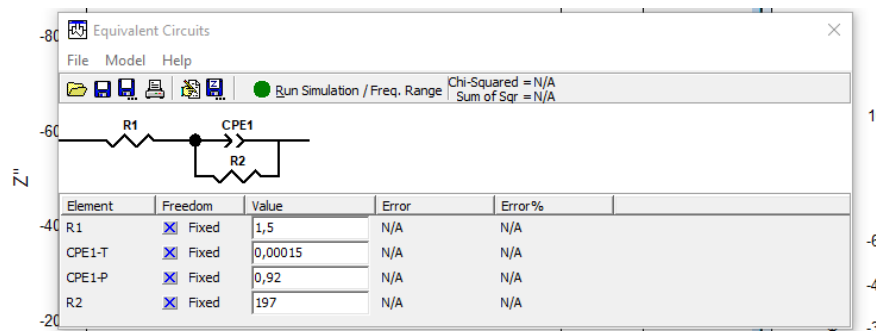
Za simuliranje impedancijskog odziva kobalta u 1 M otopini NaOH pri temperaturi 25 °C za zadane prenapone i elemente ekvivalentnog električnog kruga korišten je računalni program ZView tvrtke Scribner Associates, Inc. Program je dio softvera koji se koristi za kontrolu potenciozata-galvanostata te analizatora frekvencija tvrtke Solartron.

Prvi korak je zadavanje ekvivalentnog kruga dodavanjem elemenata i njihovim serijskim/paralelnim vezivanjem te upisivanjem vrijednosti svakog elementa u pripadajuću tablicu. U izborniku Model izabere se opcija Edit Fit Parameters te opcija Fitting u kojoj se zada frekvencijsko područje za koje će se provesti simulacija (od 60 kHz do 30 mHz). Nakon namještanja parametara, simulacija se pokreće odabirom komande Run Simulation/Freq. Range. Podaci dobiveni simuliranjem prikazuju se odmah u obliku Nyquistovog i Bodeovih prikaza. U tablici podataka nalaze se numeričke vrijednosti frekvencije, realne komponente impedancije (Z_{real}), imaginarne komponente impedancije (Z_{imag}), apsolutne vrijednosti impedancije (Mag), faznog kuta (Phase), potencijala (Bias), amplitude (Amp), vanjske pobude (Aux), vremena (time), područja u kojem je instrument mjerio (Range) te greške (Error). Podaci iz ove tablice korišteni su za crtanje impedancijskih odziva korištenjem programa SigmaPlot.

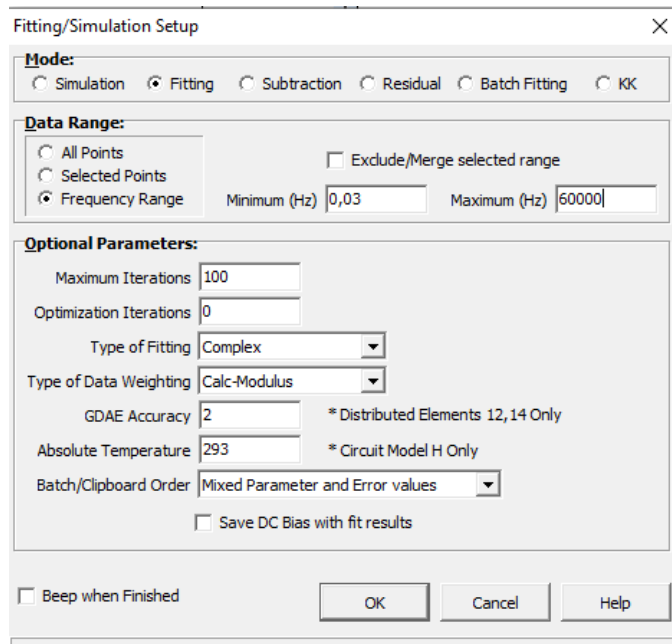
Na slikama 2.1, 2.2, 2.3 i 2.4 prikazane su početne postavke programa ZView, način postavljanja ekvivalentnog kruga, postavljanje podataka za simulaciju kao i crtanje simuliranih prikaza u Nyquistovu i Bodeovu prikazu.



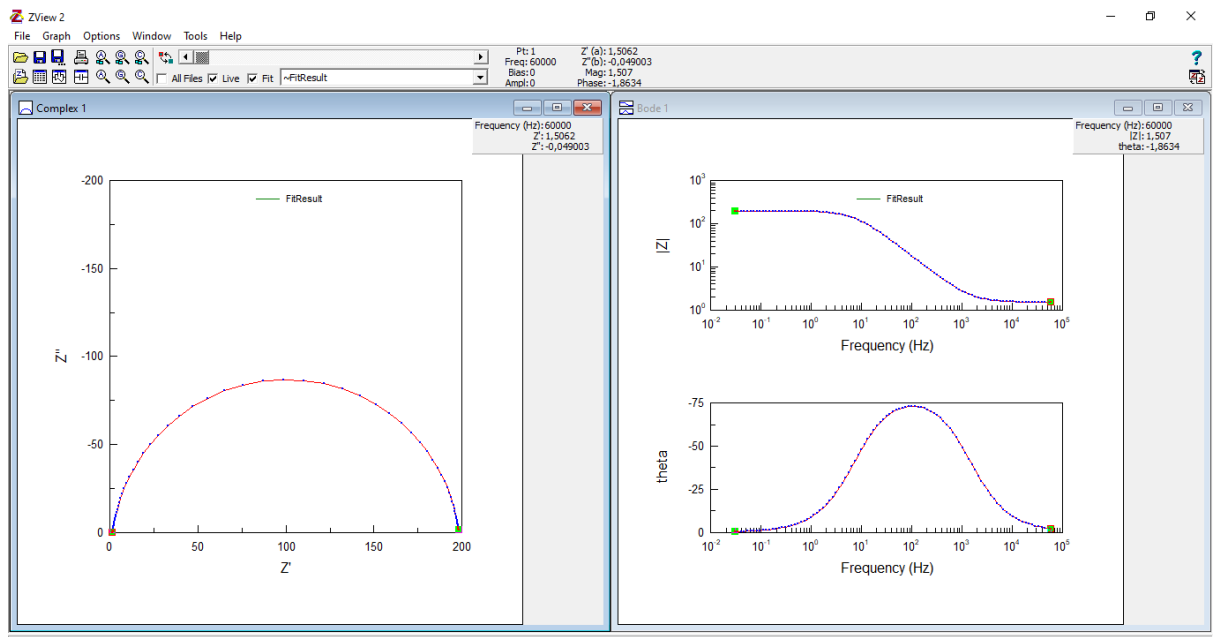
Slika 2.1 Početne postavke programa ZView.



Slika 2.2 Postavljanje ekvivalentnog električnog kruga i vrijednosti njegovih elemenata u programu ZView.



Slika 2.3 Postavljanje parametara za simulaciju u programu ZView.

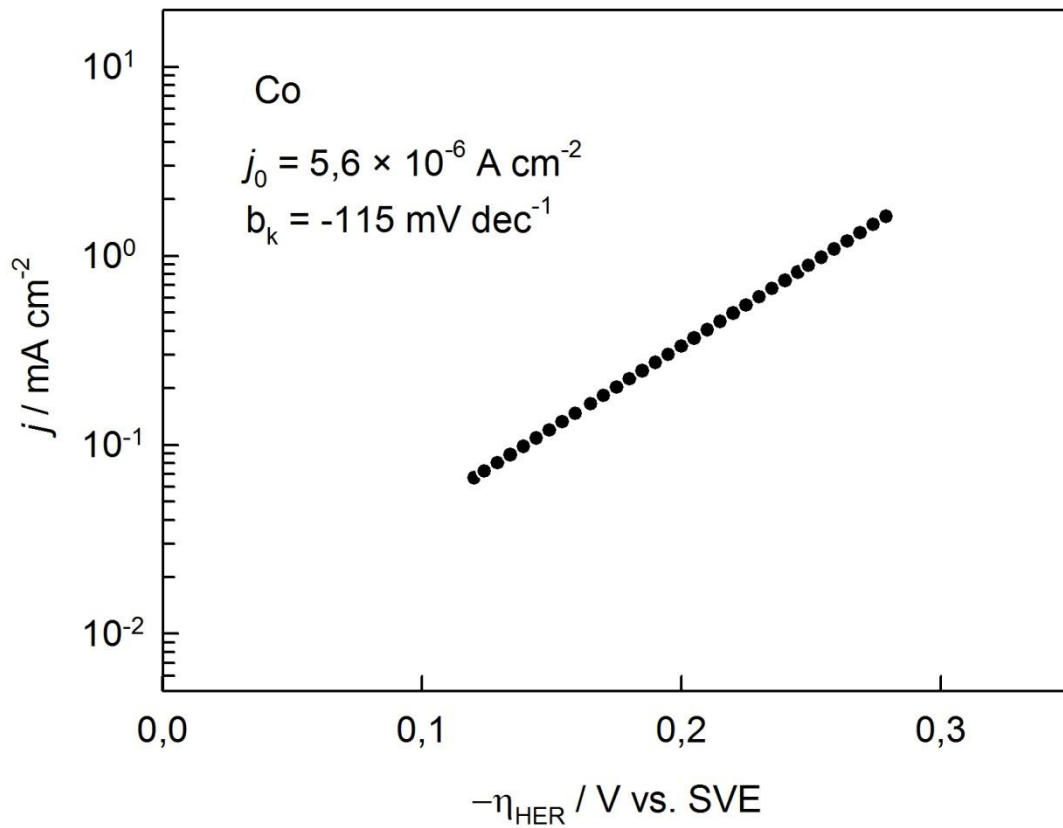


Slika 2.4 Crtanje simuliranih spektara u programu ZView.

3. REZULTATI

3.1. Linearna polarizacija

Kod linearne polarizacije elektroda se pobuđuje linearno rastućim naponom, dok se kao odziv promatra ovisnost promjene struje o narinutom naponu.



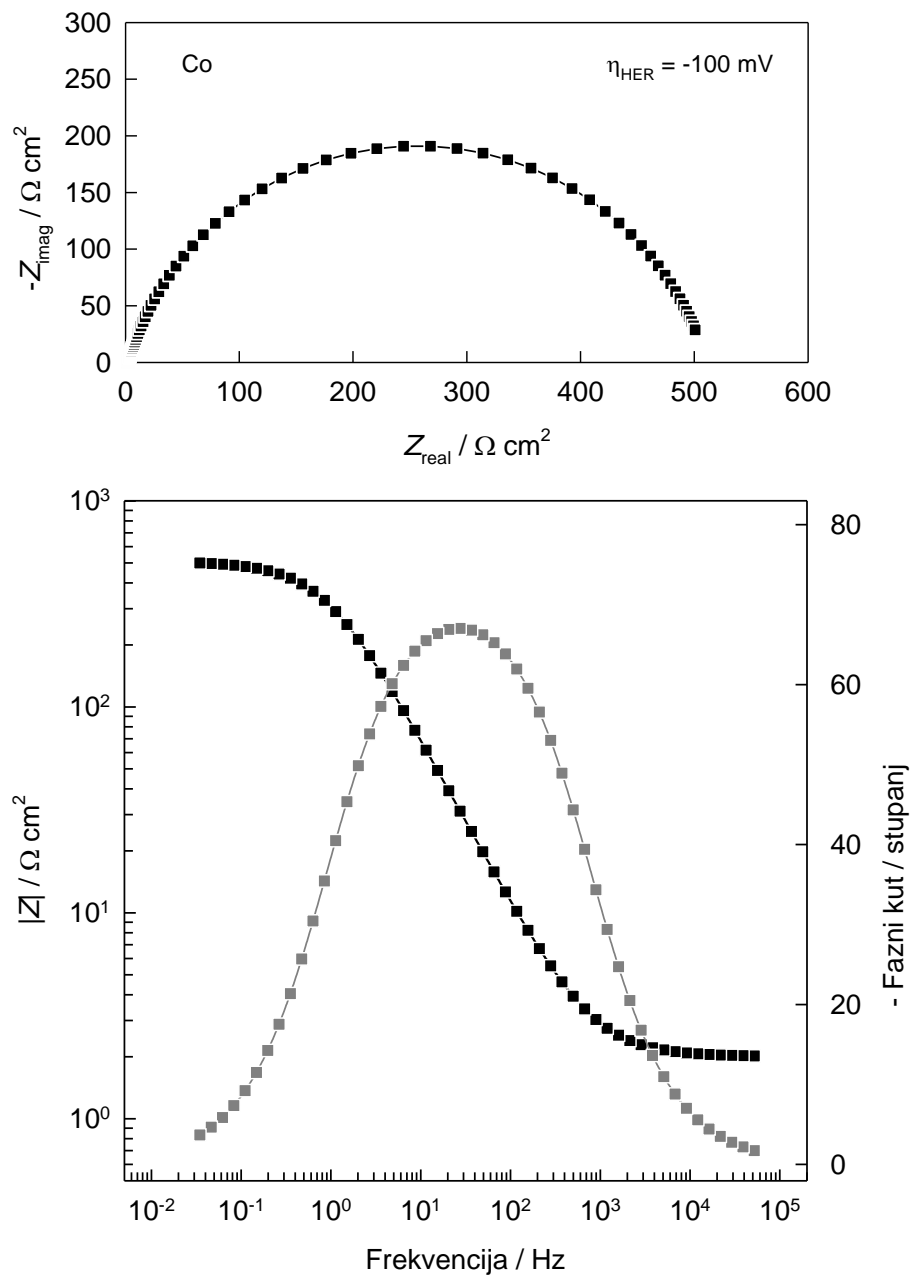
Slika 3.1 Tafelov prikaz ovisnosti gustoće struje o prenaponu za reakciju razvijanja vodika na elektrodi od kobalta u 1 M otopini NaOH.

3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

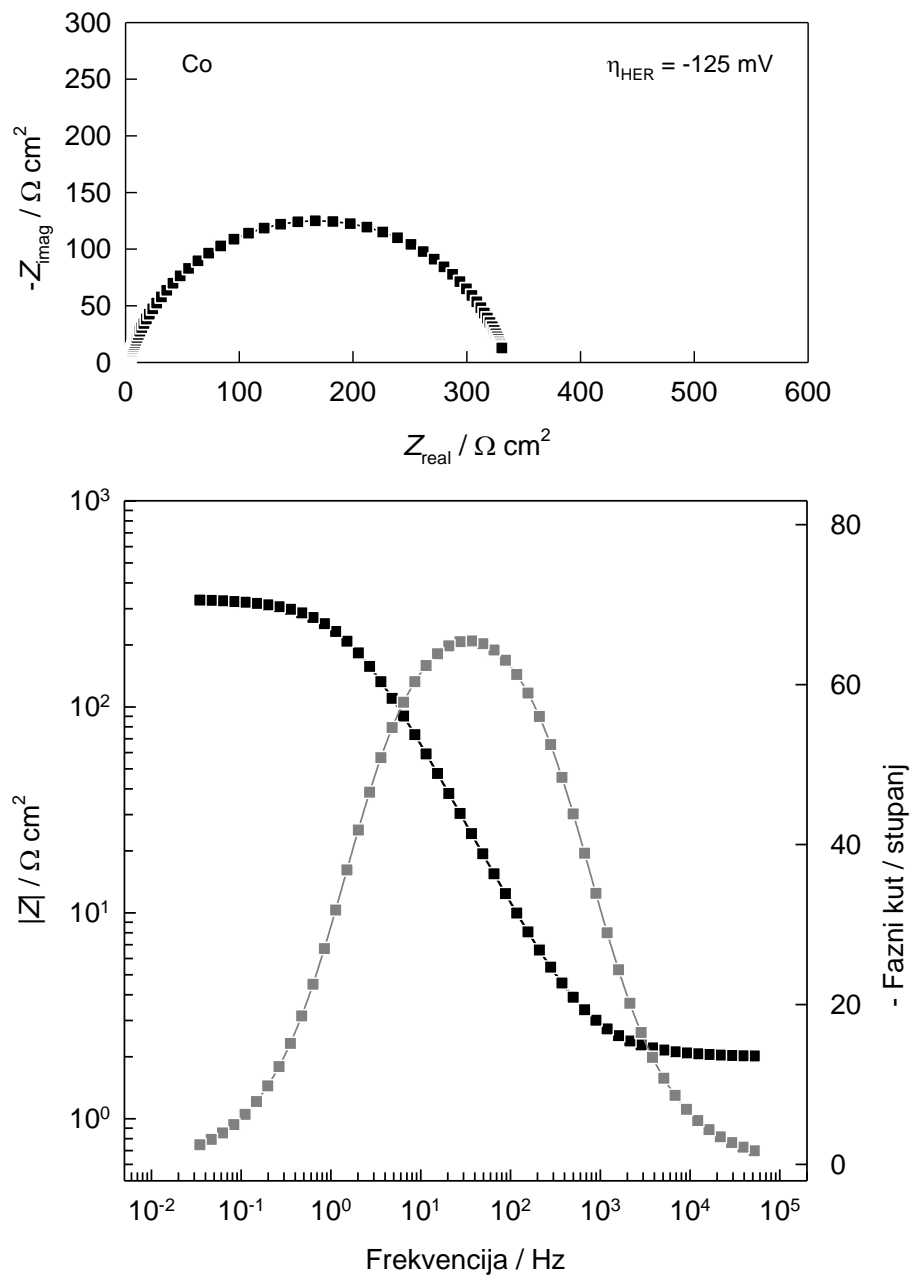
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je metoda koja se temelji na primjeni izmjeničnog pobudnog signala (struje ili potencijala) na ispitivani sustav te mjerenju i analizi odziva (struje ili potencijala) strujnog kruga kao funkciji frekvencije na pobudni signal. Na slikama 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 i 3.7 prikazani su simulirani elektrokemijski impedancijski spektri kobalta u frekvencijskom području 60 kHz do 30 mHz za različite prenapone za reakciju razvijanja vodika u 1 M otopini NaOH. Spektri su prikazani u Nyquistovom i Bodeovom prikazu. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga korištene za simuliranje odziva prikazane su u Tablici 3.1.

Tablica 3.1. Zadane vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga korištene za simuliranje odziva kobalta u 1 M otopini NaOH.

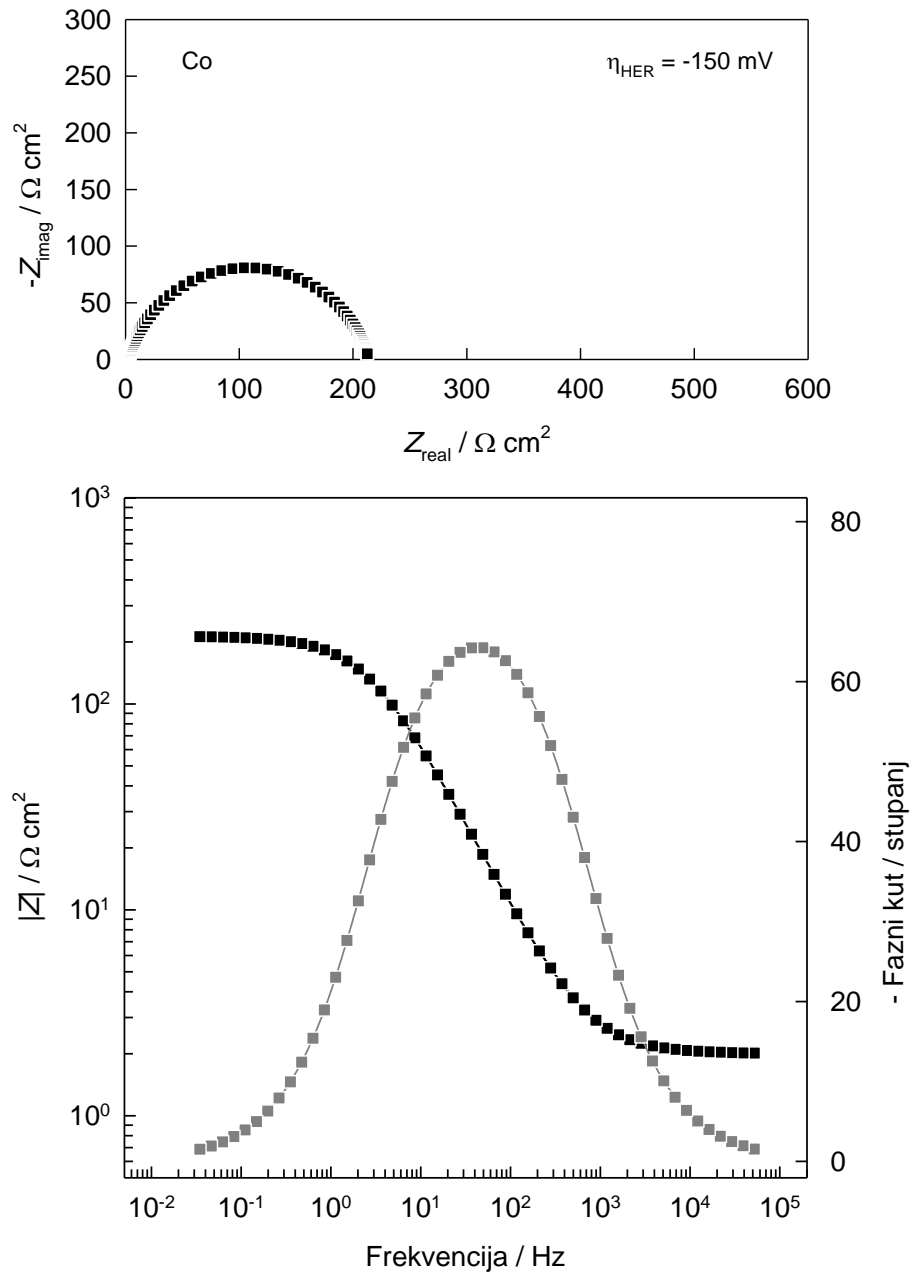
$-\eta_{\text{HER}} /$ mV	$R_{\text{el}} /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n	$R /$ $\Omega \text{ cm}^2$
100	2	472	0,82	509
125	2	481	0,82	333
150	2	470	0,83	212
175	2	433	0,84	132
200	2	373	0,85	80
225	2	299	0,86	48
250	2	234	0,88	30



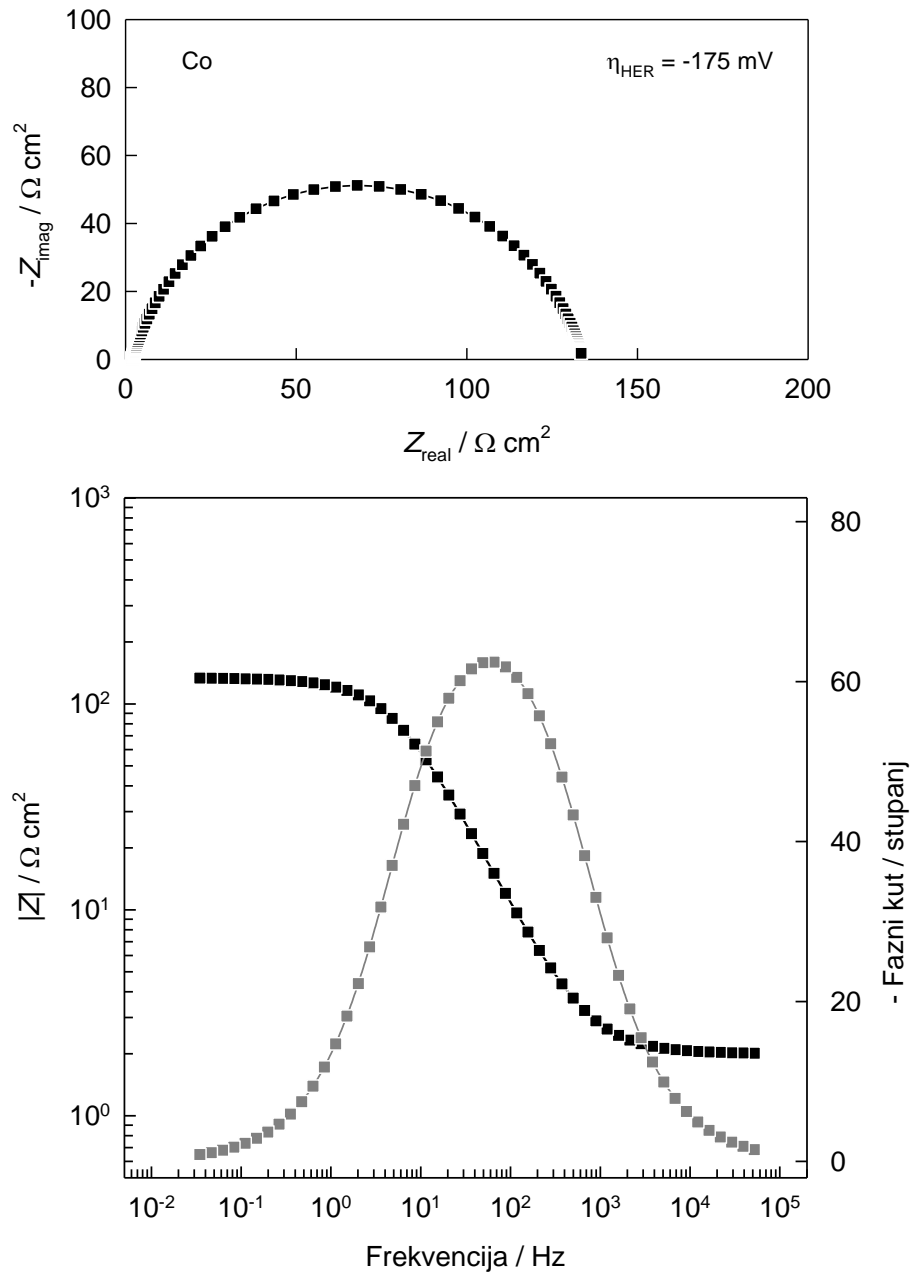
Slika 3.2 Nyquistov i Bodeov prikaz simuliranih elektrokemijskih impedancijskih spektara kobalta u u 1 M otopini NaOH. $\eta_{\text{HER}} = -100 \text{ mV}$.



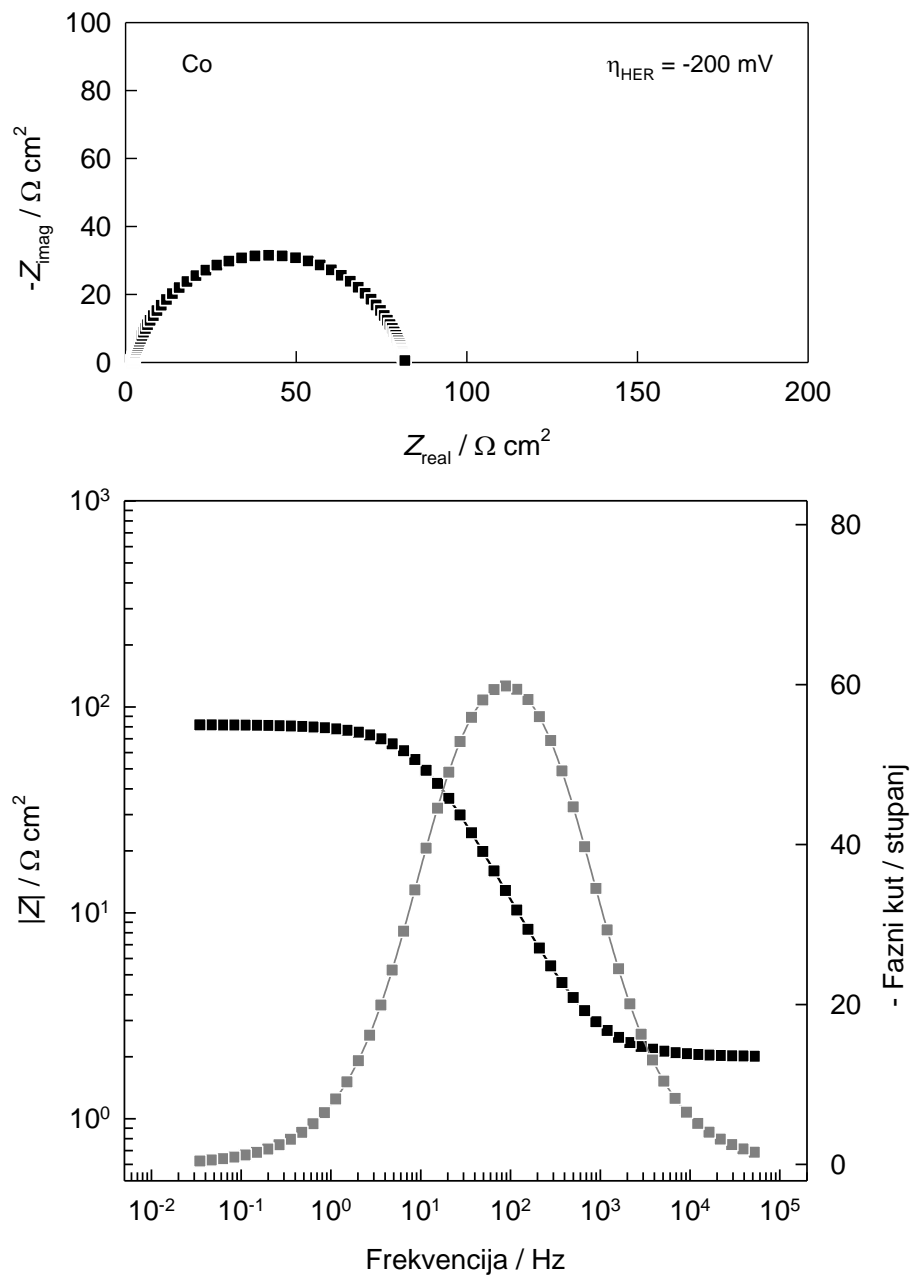
Slika 3.3 Nyquistov i Bodeov prikaz simuliranih elektrokemijskih impedancijskih spektara kobalta u 1 M otopini NaOH. $\eta_{\text{HER}} = -125 \text{ mV}$.



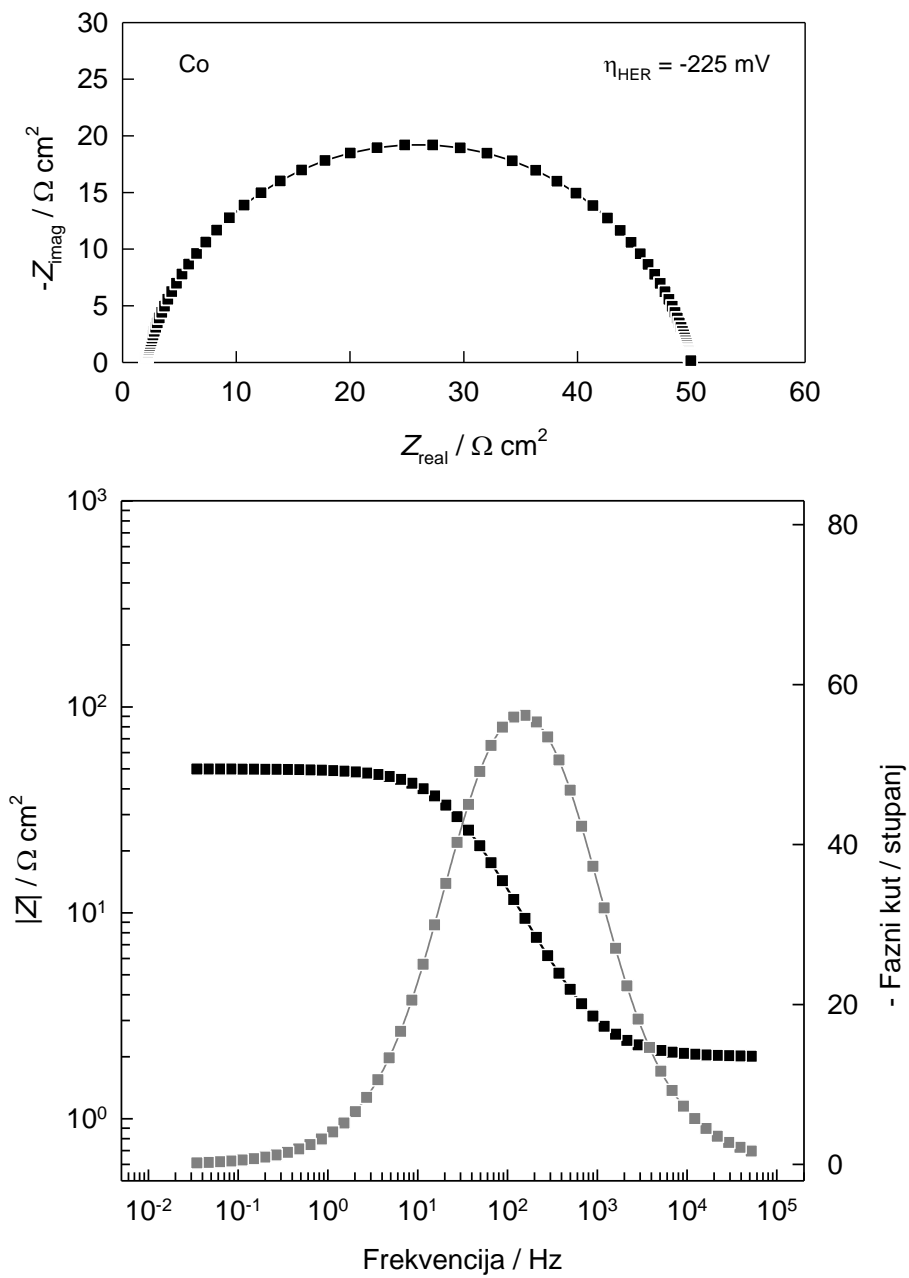
Slika 3.4 Nyquistov i Bodeov prikaz simuliranih elektrokemijskih impedancijskih spektara kobalta u 1 M otopini NaOH. $\eta_{\text{HER}} = -150 \text{ mV}$.



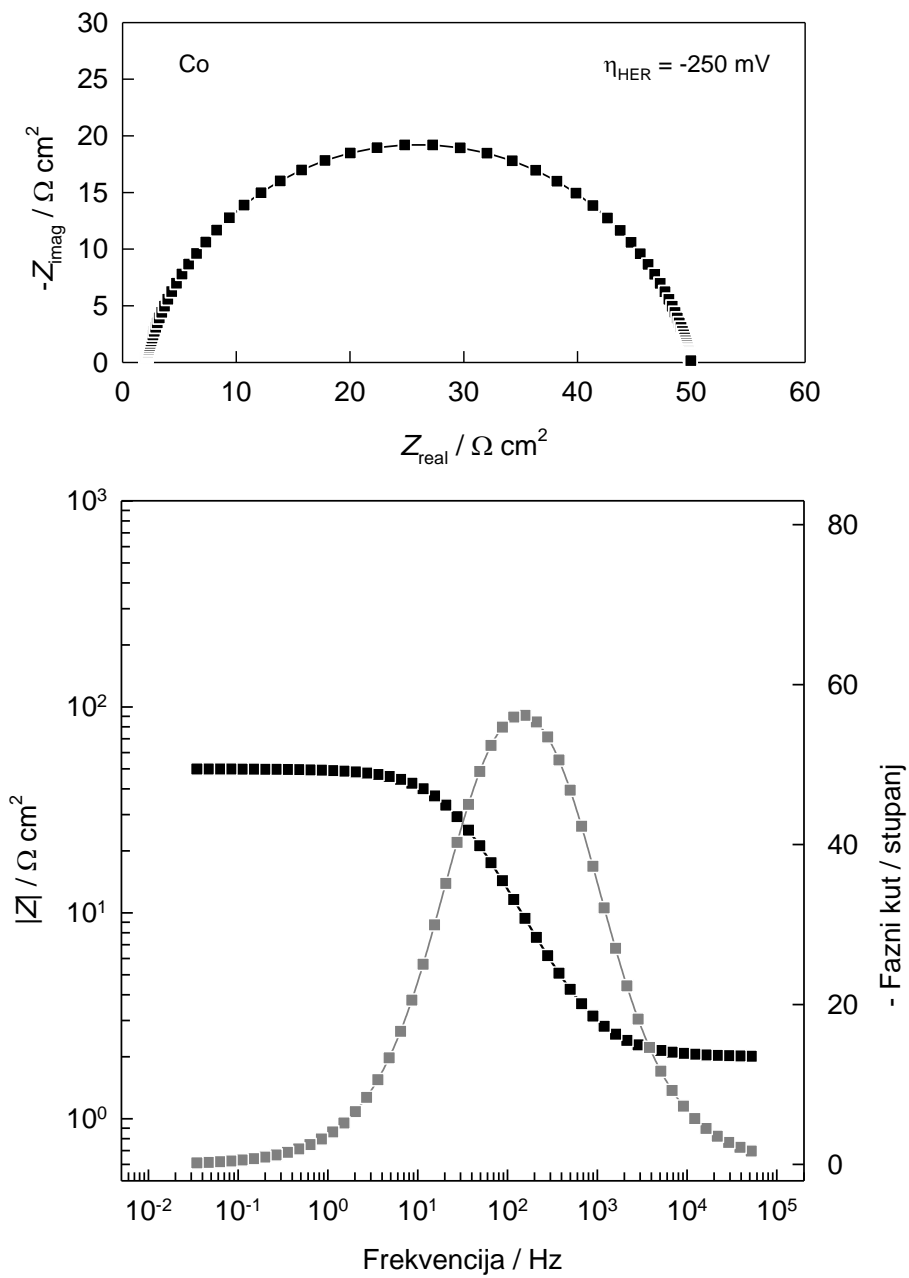
Slika 3.5 Nyquistov i Bodeov prikaz simuliranih elektrokemijskih impedancijskih spektara kobalta u 1 M otopini NaOH. $\eta_{\text{HER}} = -175 \text{ mV}$.



Slika 3.6 Nyquistov i Bodeov prikaz simuliranih elektrokemijskih impedancijskih spektara kobalta u 1 M otopini NaOH. $\eta_{\text{HER}} = -200 \text{ mV}$.



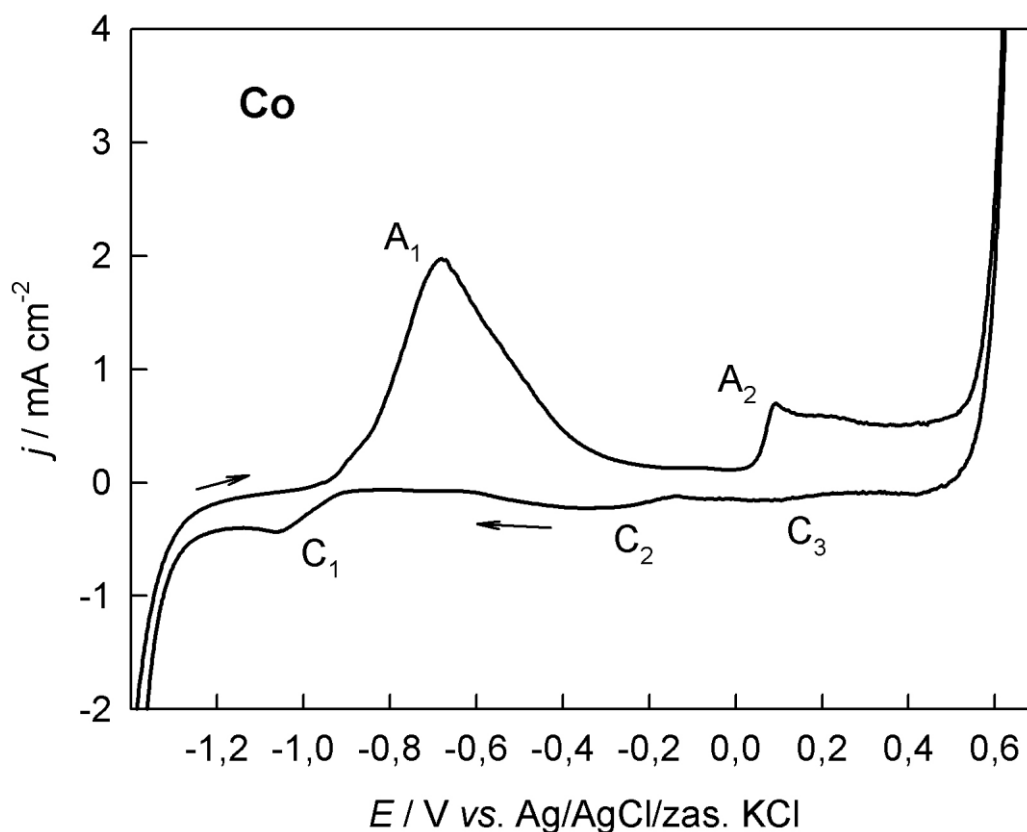
Slika 3.7 Nyquistov i Bodeov prikaz simuliranih elektrokemijskih impedancijskih spektara kobalta u 1 M otopini NaOH. $\eta_{\text{HER}} = -225 \text{ mV}$.



Slika 3.8 Nyquistov i Bodeov prikaz simuliranih elektrokemijskih impedancijskih spektara kobalta u 1 M otopini NaOH. $\eta_{\text{HER}} = -250 \text{ mV}$.

4. RASPRAVA

Uobičajeno je prilikom istraživanja elektrokemijskog ponašanja nekog metala u elektrolitu prvo snimiti ciklički voltamogram. Ciklički voltamogram kobalta snimljen u otopini NaOH koncentracije 1 M prikazan na slici 4.1 preuzet je iz rada Grubač i Sesar.³¹ Ciklički voltamogram snimljen je u širokom području potencijala, počevši od potencijala -1,55 V do potencijala 0,8 V prema Ag/AgCl/zas. KCl elektrodi (+0,199 V vs. SVE). Voltamogram je snimljen brzinom promjene potencijala $v=10 \text{ mV s}^{-1}$.

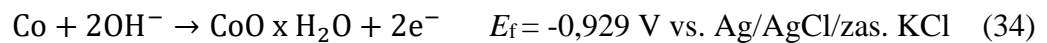


Slika 4.1 Ciklički voltamogram kobalta snimljen u 1 M otopini NaOH.

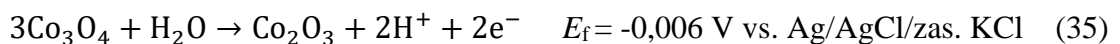
Na cikličkom voltamogramu uočljiva su dva anodna strujna vrha, A₁ i A₂, te tri katodna strujna vrha, C₁, C₂ i C₃. Prvi anodni strujni vrh A₁ može se povezati s oksidacijom Co u Co(II) oksid/hidroksid (CoO/Co(OH)₂). Rast Co(II) oksid/hidroksidnog sloja pasivira površinu elektrode, zbog čega dolazi do smanjenja gustoće struje. Na potencijalu iznad 0,145 V, gdje je oksidacija Co(II) ili Co₃O₄ ili CoOOH termodinamički moguća, struja

ponovno raste. Strujni vrh A₂ odgovara pretvorbi CoO/Co(OH)₂ u stabilniji sloj sastavljen od mješavine Co(II/III) oksida. Oštro povećanje struje pri višim potencijalima (iznad 0,4 V) povezano je s oksidacijom Co(II/III) oksida u Co(III) oksid. U povratnom ciklusu katodni strujni vrh C₃ prikazuje redukciju Co(III) oksida u Co(II/III) oksid. Katodni strujni vrh C₂ predstavlja redukciju Co(II/III) oksida u Co(II) oksid/hidroksid, a strujni vrh C₁ redukciju Co(II) oksid/hidroksida u Co(OH)₂.

Anodna polarizacijska krivulja kobalta u alkalnim i neutralnim elektrolitima pokazuje područje primarne pasivacije u kojem nastaje hidratizirani kobaltov oksid u kojem je kobalt stupnja oksidacije +2. Potencijal koji odgovara njegovom formiranju pri pH=14 jednak je:



Strujni vrh A₂ vezan s nastajanjem kobaltovog oksida stupnja oksidacije +3:



Na potencijalima pozitivnijim od 0,5 V dolazi do razvijanja kisika na nastalim oksidima. U povratnom katodnom dijelu strujnog ciklusa dolazi do formiranja strujnog vrha C₂, koji odgovara redukciji Co₂O₃ do CoO. Katodni strujni vrh C₁ odgovara redukciji CoO do Co.

Na potencijalima negativnijim od -1,2 V (Ag/AgCl/zas. KCl) dolazi do porasta katodne gustoće struje što se objašnjava reakcijom razvijanja vodika.

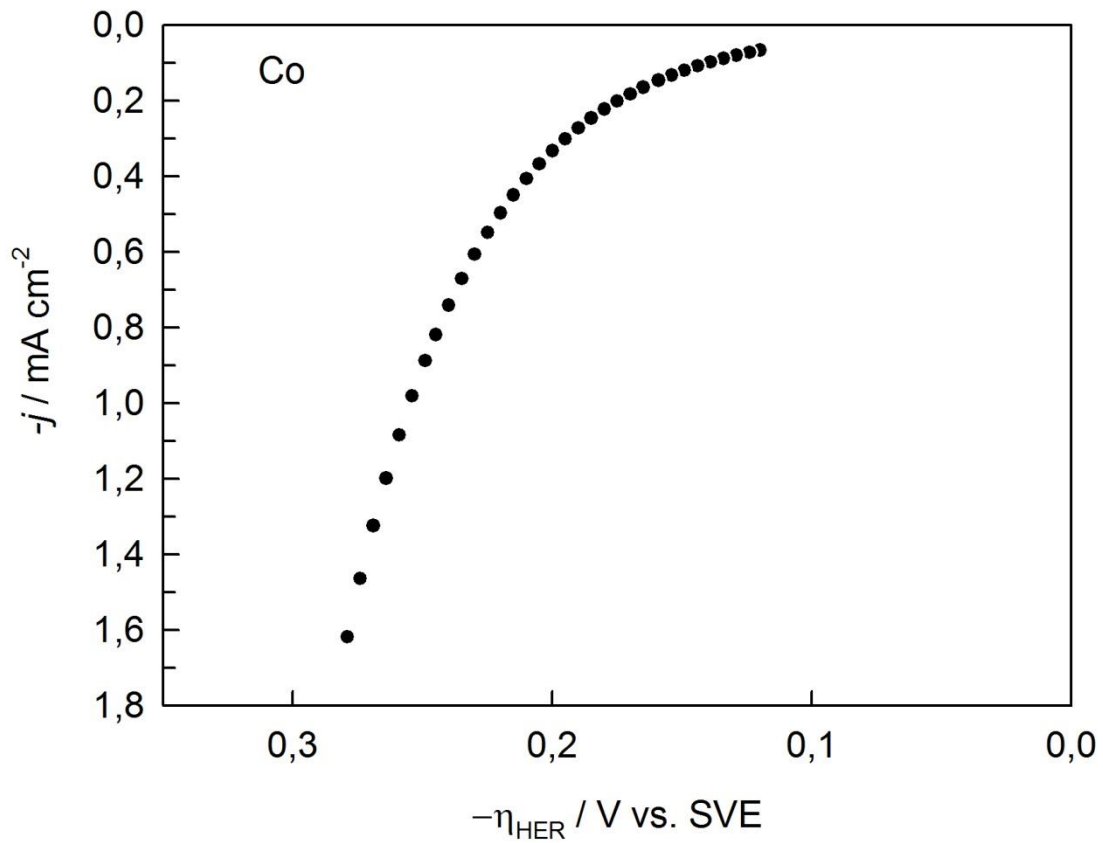
4.1. Linearna polarizacija

Zadatak završnog rada bio je simulirati struja-potencijal odgovor elektrode od kobalta za reakciju razvijanja vodika u 1 M otopini NaOH pri temperaturi 25 °C za područje prenapona od -120 mV do -280 mV uz sljedeće parametre: nagib katodnog Tafelovog pravca 115 mV dec⁻¹, gustoća struje izmjene 5,6 × 10⁻⁶ A cm⁻².

Na osnovu zadatih podataka, korištenjem Tafelove jednadžbe (36)

$$\eta = a + b \log j \quad (36)$$

simulirana je ovisnost gustoće struje o prenaponu za reakciju razvijanja vodika i prikazana je na slici 3.1. Antilogaritmiranjem gustoće struje dobivena je ovisnost struje o prenaponu za reakciju razvijanja vodika u 1 M otopini NaOH, prikazana na slici 4.2.

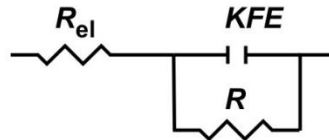


Slika 4.2 Simulacijom dobiveni odnos između struje i prenapona za reakciju razvijanja vodika na elektrodi od Co u 1 M otopini NaOH.

Sa slike 4.2 vidljivo je da s povećanjem prenapona dolazi do eksponencijalnog rasta gustoće struje.

4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Impedancijski spektri kobalta u 1 M otopini NaOH simulirani su korištenjem Randlesovog električkog ekvivalentnog kruga koji je prikazan na slici 4.3.



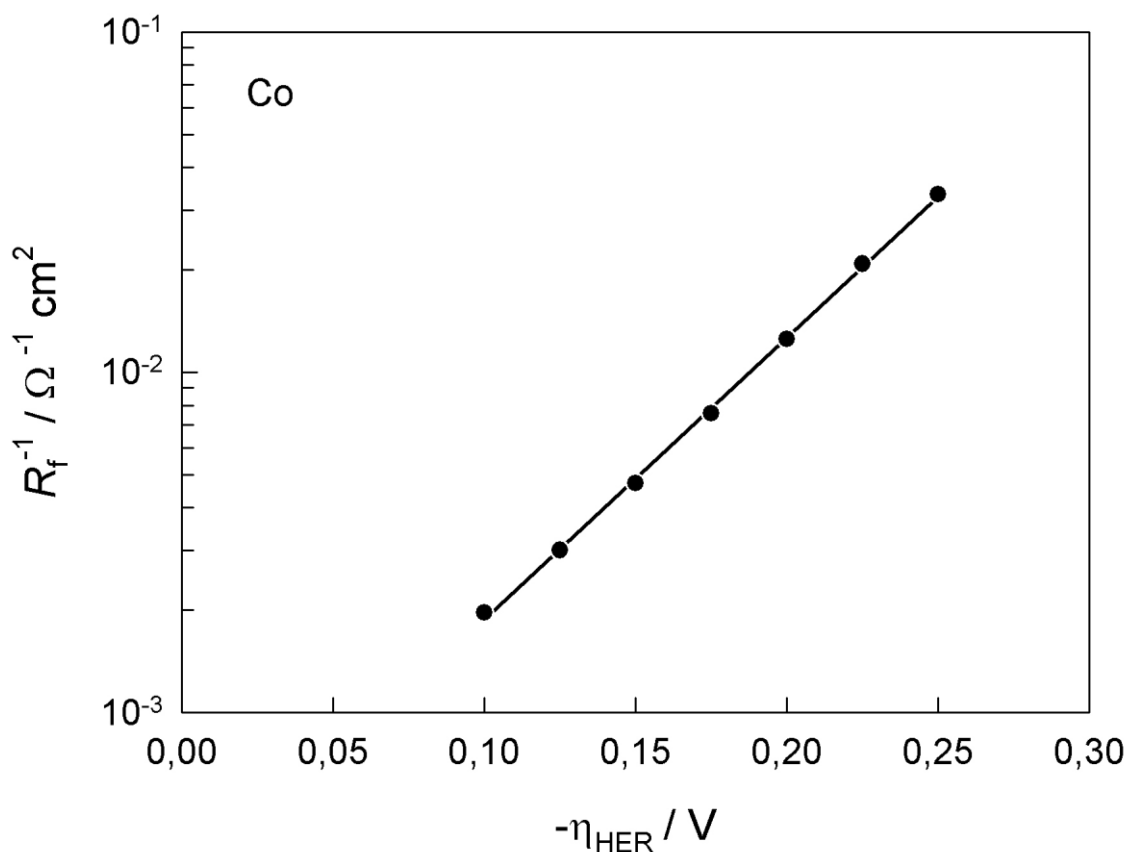
Slika 4.3 Električki ekvivalentni krug korišten za simulaciju impedancijskih spektara kobalta u 1 M otopini NaOH.

Električki ekvivalentni krug sastoji se od otpora elektrolita R_{el} , koji je serijski vezan s paralelnom kombinacijom konstantnog faznog elementa KFE i otpornika R .

Impedancija konstantnog faznog elementa KFE izražena je jednadžbom:

$$Z(KFE) = [Q (j\omega)^n]^{-1} \quad (37)$$

Koeficijent Q konstantno faznog elementa opisuje svojstva površine i elektroaktivne specije te je neovisan o frekvenciji, ω predstavlja kutnu frekvenciju, a n je eksponent konstantnog faznog elementa KFE (ako je $n = 1$ KFE je kondenzator; $n = 0$ otpornik; $n = -1$ zavojnica). Prema zadanim vrijednostima konstantno faznog elementa ($n > 0.82$) jasno je da on opisuje kapacitet elektrokemijskog dvosloja, dok vrijednost R opisuje faradajski otpor (R_f). Recipročna vrijednost faradajskog otpora u direktnoj je vezi s gustoćom struje razvijanja vodika na odgovarajućem prenaponu. Za kobalt linearna ovisnost prenapona o logaritmu recipročne vrijednosti faradajskog otpora prikazana je na slici 4.4.



Slika 4.4 Linearna ovisnost logaritma recipročne vrijednosti faradajskog otpora o prenaponu elektrode od kobalta za reakciju razvijanja vodika.

Gustoća struje izmjene $1,64 \times 10^{-5} A cm^{-2}$ određena je iz odsječka pravca sa slike 4.4 na prenaponu nula prema jednadžbi:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial j}\right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{RT}{zF} \frac{1}{j_0} = \frac{1}{R_f} \quad (38)$$

Nagib pravca na slici 4.4 predstavlja katodni Tafelov nagib određen iz impedancijskih mjerenja i iznosi $120 mV dec^{-1}$. Iz vrijednosti katodnog Tafelovog pravca može se zaključiti da se razvijanje vodika na kobaltu odvija prema mehanizmu Volmer - Heyrovski gdje spori stupanj predstavlja reakcija desorpcije vodika.

Već je izneseno da konstantno fazni element opisuje kapacitet elektrokemijskog dvosloja. Uobičajena vrijednost kapaciteta elektrokemijskog dvosloja glatke metalne površine iznosi $20 \mu F cm^{-2}$. Pretpostavljajući da je vrijednost Q jednaka kapacitetu,

njezinim dijeljenjem s $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ može se odrediti faktor hrapavosti površine metala r , koji za kobalt iznosi $r = 4.4$. Koristeći ovu vrijednost korigirana je gustoća struje izmjene i ona iznosi $3,72 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$.

5. ZAKLJUČCI

Literaturni podaci pokazuju da su kobalt i njegove legure djelotvorni katalizatori za reakciju razvijanja vodika u lužnatom mediju.

Elektrokemijsko ponašanje kobalta u 1 M otopini NaOH razvidno je iz cikličkog voltamograma snjmljenog u širokom području potencijala: dva anodna strujna vrha pokazuju oksidaciju kobalta u CoO/Co(OH)_2 i oksidaciju Co/Co(OH)_2 u mješavinu Co(II/III) oksida, dok se nagli porast struje pri potencijalima višim od 0,4 V pripisuje oksidaciji Co(II/III) oksida u Co(III) oksid. U povratnom strujnom ciklusu, tri katodna vrha prikazuju redukciju Co(III) oksida u mješavinu Co(II/III) oksida, redukciju mješavine Co(II/III) oksida u Co(II) oksid/hidroksid i konačno redukciju Co(II) oksid/hidroksida u Co(OH)_2 .

Na osnovu zadanih parametara, odnosno nagiba Tafelovog pravca od -115 mV dec^{-1} i gustoće struje izmjene od $5,6 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, te primjenom Tafelove jednačbe, provedena je simulacija ovisnosti logaritma gustoće struje o prenaponu za reakciju razvijanja vodika. Antilogaritmiranjem gustoće struje dobivena je ovisnost struje o prenaponu za reakciju razvijanja vodika na kobaltu.

Simuliranje impedancijskih spektara kobalta u 1 M otopini NaOH provedeno je uporabom Randlesovog električnog ekvivalentnog kruga i računalnog programa ZView. Analizom simuliranih impedancijskih spektara utvrđena je linearna ovisnost logaritma recipročne vrijednosti faradajskog otpora o prenaponu. Iz te ovisnosti određena je vrijednost gustoće struje izmjene ($1,64 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$) i nagib katodnog Tafelovog pravca (-120 mV dec^{-1}). Iz vrijednosti nagiba katodnog Tafelovog pravca može se zaključiti da se razvijanje vodika na elektrodi od kobalta odvija prema mehanizmu Volmer – Heyrovski, te da je najsporiji stupanj reakcije desorpcija vodika.

6. LITERATURA

1. P. C. K. Vesborg, B. Seger and I. Chorkendorff, *J. Phys. Chem Lett*, 2015, 6, 951-957
2. Y. Yan, B. Xia, Z. Xu and X. Wang, *ACS CATAL*, 2014, 4, 1693-1705
3. J. Wang, W. Cui, Q. Lui, Z. Xing, A. M. Asiri and X. Sun, *Adv. Mater.*, 2016, 28, 215-230
4. E. A. Hernandez-Pagan, N. M. Vargas-Barbosa, T. Wang, Y. Zhao, E. S. Smotkin and T. E. Mallouk, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 7582-7589
5. A. Lasia, *Handbook od fuel cells*, 2010.
6. URL: <https://www.power-eng.com/2018/10/22/australians-agree-on-15m-project-to-create-gas-from-renewables/#gref> (30.03.2020.)
7. X. Zou and Y. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 5148-5180
8. T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets and D. G. Nocera, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 6474-6502
9. L. Jörissen, *J. Power Sources*, 2006, 155, 23-32.
10. B. Conway, L. Bai and M. Sattar, *Int. Hydrogen Energy*, 1987, 12, 607-621.
11. URL: <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=kobalt> (02.04.2020.)
12. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, II. dio, 1995
13. A. Sesar, *Elektrokatalitička aktivnost Ni-Co slitine za reakciju razvijanja vodika*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
14. S. Cobo, J. Heidkamp, P. A. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetas, B. Jousset, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin, M. Fontecave and V. Artero, *Nat. Mater.*, 2012, 11, 802-807.
15. N. Jiang, B. You, M. Sheng and Y. Sun, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, 54, 6251-6254.
16. E. J. Popczun, C. G. Read, C. W. Roske, N. S. Lewis and R.E. Schaak, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, 53, 5427-5430.
17. B. You, N. Jiang, M. Sheng, S. Gul, J. Yano and Y. Sun, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 7636-7642.
18. Y.-P. Zhu, Y.-P. Liu, T.-Z. Ren and Z.-Y. Yuan, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25, 7337-7347.
19. D. Kong, H. Wang, Z. Lu and Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 4897-4900.

-
20. Y. Hou, M. R. Lohe, J. Zhang, S. Liu, X. Zhuang and X. Feng, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 478-483.
21. J. Masa, P. Weide, D. Peeters, I. Sinev, W. Xia, Z. Sun, C. Somsen, M. Muhler and W. Schuhmann, *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6, 1502313.
22. X. Li, Z. Niu, J. Jiang and L. Ai, *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 3204-3209.
23. D. Liu, Q. Lu, Y., Y. Luo, X. Sun and A.M. Asiri, *Nanoscale*, 2015,7, 15122-15126.
24. J. Li, Y. Wang, T. Zhou, H. Zhang, X. Sun, J. Tang, L. Zhang, A. M. Al-Enizi, Z. Yang and G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 14305-14312.
25. A. Sivanantham, P. Ganesan and S. Shanmugam, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26, 4661-4672.
26. J. Radošević, *Vježbe iz elektrokemije, skripta za internu uporabu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu*
27. M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija, interni udžbenik FKIT-a*, 2000.
28. N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *A practical beginner's guide to cyclic voltammetry*, 2018.
29. D. Bubaš, *Ocjena djelotvornosti zaštitnih premaza *in situ* elektrokemijskim mjerenjima, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu*, 2015.
30. URL: https://www.researchgate.net/figure/a-Nyquist-plot-and-b-Bode-plot-o2pf-is-angular-frequency-R-s-is-solution_fig8_326287044 (05.04.2020.)
31. Z. Grubač, A. Sesar, *Croat. Chem. Acta*, 2017, 90, 273-280.