

Razvijanje vodika na Ni-Co leguri

Barišić, Iva

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:167:820259>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-23**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

RAZVIJANJE VODIKA NA Ni-Co LEGURI

ZAVRŠNI RAD

IVA BARIŠIĆ

Matični broj: 1405

Split, rujan 2022.

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

RAZVIJANJE VODIKA NA Ni-Co LEGURI

ZAVRŠNI RAD

IVA BARIŠIĆ

Matični broj: 1405

Split, rujan 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ORIENTATION CHEMICAL ENGINEERING

HYDROGEN EVOLUTION ON Ni-Co ALLOY

BACHELOR THESIS

IVA BARIŠIĆ

Parent number: 1405

Split, September 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemijska tehnologija, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Primjenjena kemija

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada: je prihvaćena na 25. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća održanoj 18. ožujka 2022. god.

Mentor: prof. dr. sc. Zoran Grubač

RAZVIJANJE VODIKA NA Ni-Co LEGURI

Iva Barišić, 1405

Sažetak: Ispitivano je elektrokatalitičko djelovanje legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} vodenoj otopini NaOH na reakciju razvijanja vodika pomoću metoda cikličke voltametrije, linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Metodom cikličke voltametrije istraženo je opće elektrokemijsko ponašanje legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ od područja razvijanja vodika do područja razvijanja kisika. Detektirana su područja potencijala pri kojima dolazi do nastajanja oksida/hidroksida te njihove redukcije. Glavni kinetički parametri: nagib katodnog Tafelovog pravca i gustoća struje izmjene određeni su metodama kvazipotenciostatske linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Impedancijski spektri modelirani su prema modificiranom Randlesovom električnom strujnom krugu i određene su vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga. Pomoću Brugove jednadžbe izračunat je kapacitet elektrokemijskog dvosloja iz kojeg je određena hrapavost elektrode. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije dobro se slažu s rezultatima elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Reakcija razvijanja vodika odvija se po mehanizmu Volmer-Heyrovski, a brzinu ukupne reakcije određuje reakcija Heyrovski.

Ključne riječi: Vodik, nikal, kobalt, legura, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Rad sadrži: 38 stranica, 29 slika, 5 tablica, 0 priloga, 11 literaturna referenca.

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 | mentor |

Datum obrane:

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. 25 on March, 18th 2022.

Mentor: Zoran Grubač, PhD, Professor

HYDROGEN EVOLUTION ON Ni-Co ALLOY

Iva Barišić, 1405

Abstract: The electrocatalytic activity of the Ni₅₇Co₄₃ alloy in 0.5 mol dm⁻³ NaOH aqueous solutions on the hydrogen evolution reaction was investigated using cyclic voltammetry, linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The general behaviour of the Ni₅₇Co₄₃ alloy from the area of hydrogen evolution to the area of oxygen evolution was investigated by cyclic voltammetry method. The potential range in which oxides/hydroxides are formed are detected. The main kinetic parameters: the slope of the Tafel line and the current exchange density were determined by linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Impedance data were modelled according to the modified Randles electric circuit and the values of the elements of the equivalent electric circuit were determined. Using Brug's equation, the capacity of the electrochemical double layer was calculated and the roughness of the electrode was obtained. The results obtained by the linear polarization method are similar to the results of electrochemical impedance spectroscopy. The hydrogen evolution reaction follows the Volmer-Heyrovsky mechanism, and the overall rate determines the Heyrovsky reaction.

Keywords: Hydrogen, nickel, cobalt, alloy, electrochemical impedance spectroscopy

Thesis contains: 38 pages, 29 figures, 5 tables, 0 supplements, 31 references.

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---------------------------------------|------------|
| 1. Senka Gudić, PhD, Professor | member |
| 2. Ladislav Vrsalović, PhD, Professor | member |
| 3. Zoran Grubač, PhD, Professor | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) 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 veljače do rujna 2022. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Zoranu Grubaču na velikoj pomoći pri izradi završnog rada, savjetima i stručnom vodstvu.

Posebne zahvale mojoj obitelji i prijateljima što su vjerovali u mene i bili mi velika podrška.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti elektrodu od $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ legure za elektrokemijska mjerenja.
2. Ispitati elektrokatalitičko djelovanje legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} NaOH na reakciju razvijanja vodika metodama cikličke voltametrije, linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

SAŽETAK

Ispitivano je elektrokatalitičko djelovanje legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} vodenoj otopini NaOH na reakciju razvijanja vodika pomoću metoda cikličke voltametrije, linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Metodom cikličke voltametrije istraženo je opće elektrokemijsko ponašanje legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ od područja razvijanja vodika do područja razvijanja kisika. Detektirana su područja potencijala pri kojima dolazi do nastajanja oksida/hidroksida te njihove redukcije. Glavni kinetički parametri: nagib katodnog Tafelovog pravca i gustoća struje izmjene određeni su metodama kvazipotenciostatske linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Impedancijski spektri modelirani su prema modificiranom Randlesovom električnom strujnom krugu i određene su vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga. Pomoću Brugove jednadžbe izračunat je kapacitet elektrokemijskog dvosloja iz kojeg je određena hrapavost elektrode. Rezultati dobiveni metodom linearne polarizacije dobro se slažu s rezultatima elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Reakcija razvijanja vodika odvija se po mehanizmu Volmer-Heyrovski, a brzinu ukupne reakcije određuje reakcija Heyrovski.

Ključne riječi: Vodik, nikal, kobalt, legura, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

SUMMARY

The electrocatalytic activity of the Ni₅₇Co₄₃ alloy in 0.5 mol dm⁻³ NaOH aqueous solutions on the hydrogen evolution reaction was investigated using cyclic voltammetry, linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The general behaviour of the Ni₅₇Co₄₃ alloy from the area of hydrogen evolution to the area of oxygen evolution was investigated by cyclic voltammetry method. The potential range in which oxides/hydroxides are formed are detected. The main kinetic parameters: the slope of the Tafel line and the current exchange density were determined by linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Impedance data were modelled according to the modified Randles electric circuit and the values of the elements of the equivalent electric circuit were determined. Using Brug's equation, the capacity of the electrochemical double layer was calculated and the roughness of the electrode was obtained. The results obtained by the linear polarization method are similar to the results of electrochemical impedance spectroscopy. The hydrogen evolution reaction follows the Volmer-Heyrovsky mechanism, and the overall rate determines the Heyrovsky reaction.

Keywords: Hydrogen, nickel, cobalt, alloy, electrochemical impedance spectroscopy

SADRŽAJ

1. OPĆI DIO	1
1.1. Vodik kao gorivo.....	1
1.1.1. Metode za dobivanje vodika.....	2
1.2. Nikal.....	5
1.2.1. Opće karakteristike nikla.....	5
1.2.2. Elektrokemijsko ponašanje nikla.....	7
1.3. Kobalt.....	9
1.3.1. Opće karakteristike kobalta.....	9
1.3.2. Elektrokemijsko ponašanje kobalta.....	11
2. EKSPERIMENTALNI DIO	12
2.1. Elektrokemijski reaktor.....	12
2.2. Elektrode.....	13
2.3. Elektrokemijske mjerne tehnike.....	14
2.4. Aparatura.....	15
3. REZULTATI	17
3.1. Ciklička voltometrija.....	17
3.2. Linearna polarizacija.....	18
3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	19
4. RASPRAVA.....	29
4.1. Ciklička voltometrija.....	29
4.2. Linearna polarizacija.....	30
4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	32
5. ZAKLJUČCI	36
6. LITERATURA	37

UVOD

Zbog svoje visoke učinkovitosti i ekološke prednosti vodik se smatra izvorom energije budućnosti. Proizvodnja vodika putem elektrolize vode glavni je način za prevladavanje niza problema koji su posljedica uporabe fosilnih goriva. Za reakciju razvijanja vodika potreban je stabilan, djelotvoran i jeftin katalizator dobrih katalitičkih svojstava. Najboljim katalizatorima za reakciju razvijanja vodika smatraju se materijali na bazi platine, ali zbog visoke cijene i male rasprostranjenosti njihovo korištenje u industriji je ograničeno. Metodom cikličke voltametrije, linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije istraživana su površinska svojstva legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ i kinetika reakcije razvijanja vodika u 0.5 mol dm^{-3} vodenoj otopini NaOH.

1. OPĆI DIO

1.1. Vodik kao gorivo

Vodik je najzastupljeniji i najlakši element u Svemiru te se spaja s gotovo svim elementima. Pri sobnoj temperaturi je plin bez boje, okusa i mirisa. Najlakši je od svih plinova, a njegov tekući oblik je najlakši od svih tekućina. Njegov atom sastoji se od 1 elektrona i 1 protona. Zbog svoje specifične konfiguracije $1s^2$ može se svrstati u 1. i 17. skupinu periodnog sustava elemenata. U 1. skupinu svrstavamo ga jer u s-oritali ima 1 elektron kao i ostali alkalijski elementi, a nedostaje mu 1 elektron do konfiguracije plemenitih plinova što ga čini i elementom 17. skupine.^[1]

Zbog sve većeg iscrpljenja zaliha fosilnih goriva i onečišćenja okoliša, održiva i ekološki prihvatljiva energija je sve potrebija. Vodikova energija privukla je veliku pozornost zbog svoje visoke učinkovitosti i ekoloških prednosti. Najčešći oblik vodika je takozvani sivi vodik koji se proizvodi iz prirodnog plina u procesu parnog reformiranja metana. Metan i para zajedno reagiraju u visoko temperaturnom katalitičkom reaktoru te nastaje vodik. Pri opisanom procesu nastaje ugljikov dioksid što sivi vodik čini najmanje održivim oblikom vodika. Plavi vodik se proizvodi poput sivoga, ali se emisije nastale tijekom parnog reformiranja hvataju i pohranjuju pod zemljom. Zeleni vodik se proizvodi korištenjem obnovljivih izvora energije poput Sunca i vjetra. Uporaba čistog vodika, proizvedenog korištenjem obnovljivih izvora energije, smanjit će emisije CO, CO₂ i čađe.

Ulaganja u vodik mogu pomoći u poticanju novog tehnološkog i industrijskog razvoja u gospodarstvima diljem svijeta, stvarajući kvalificirana radna mjesta. U cestovnoj industriji, razvoj automobila na vodik ima za cilj maksimalizirati učinkovitost goriva i značajno smanjiti emisiju i koncentraciju ispušnih plinova. Značajna prednost automobila na vodik je kratko vrijeme punjenja, mala težina spremnika te je jedini produkt voda. Takvi automobili rade tako što se vodik iz spremnika dovodi u gorivi članak iz kojeg se uz veliko iskorištenje i na čist način dobiva električna energija za napajanje elektromotora na pogonskim kotačima. Gorive ćelije funkcioniraju kao baterije, ali se ne troše niti im je potrebno punjenje. One proizvode električnu energiju i toplinu sve do potrošnje goriva. Vodikove gorive ćelije sastoje se od anode

(negativne elektrode) i katode (pozitivne elektrode) oko kojih se nalazi elektrolit. Gorivo, odnosno vodik se dovodi do anode, a zrak do katode. Katalizator na anodi razdvaja molekule vode na protone i elektrone te oni idu različitim putevima do katode. Elektroni prolaze kroz vanjski krug stvarajući protok električne energije. Protoni migriraju kroz elektrolit do katode gdje se ujedanjuju s kisikom i elektronima kako bi proizveli vodu i toplinu.

Takvo gorivo mora biti tehnički izvedivo, ekonomski isplativo, treba se moći lako pretvoriti u drugi oblik energije, pri izgaranju biti sigurno za upotrebu i potencijalno bezopasno za okoliš^[2,3]

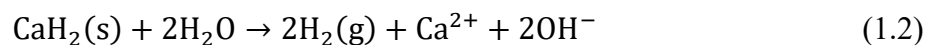
1.1.1. Metode za dobivanje vodika

Vodik se može proizvesti korištenjem raznih prirodnih resursa, uključujući fosilna goriva, poput ugljena i prirodnog plina, biomase, neprehrambenih usjeva, te korištenjem nuklearne energije i obnovljivih izvora energije kao što su vjetar, solarna energija, geotermalna energija i hidroenergija.

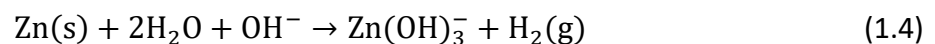
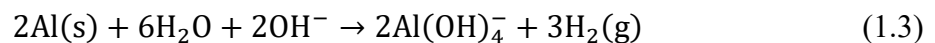
Laboratorijski se vodik najčešće dobiva reakcijom cinka s razrijeđenom klorovodičnom ili sumpornom kiselinom u Kippovu aparatu:



Druga laboratorijska metoda dobivanja vodika je djelovanjem vode na čvrste hidride. Najčešće je to reakcija vode sa kalcijevim hidridom:

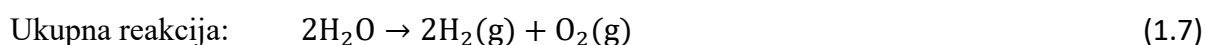
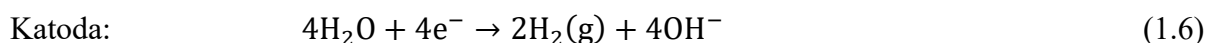
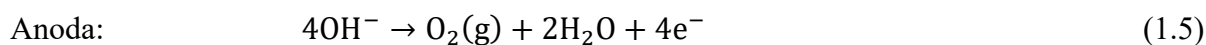


Treća laboratorijska metoda je reakcija lužine i metala koji imaju negativan redoks potencijal te tvore hidroksokomplekse. Kao primjer imamo aluminij i cink:



Najstariji poznati elektrokemijski postupak i najpoznatija laboratorijska metoda dobivanja vodika je elektroliza vode. Elektroliza vode je elektrokemijski postupak koji se provodi u elektrolitičkoj ćeliji koja se sastoji od dvije inertne elektrode (anode i katode) uronjene u vodu. Voda se uz pomoć električne struje razlaže na vodik i kisik. S obzirom da voda slabo provodi

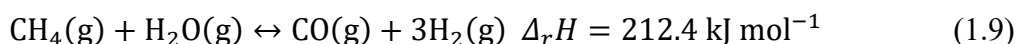
električnu struju, kao elektrolit se najčešće koriste otopine alkalijskih hidroksida. Za vrijeme elektrolize vodik se reducira na katodi, a kisik se oksidira na anodi. Obje reakcije popraćene su pojavom mjehurića. Na elektrodama se odvijaju sljedeće reakcije:



Industrijski se vodik može proizvesti iz bilo kojeg ugljikovodika jer oni u svom sastavu sadrže vodik. Najvažnija i najjeftinija metoda za industrijsko dobivanje vodika je piroliza ugljikovodika :



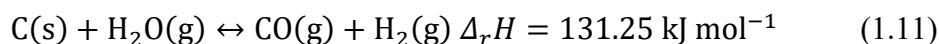
Metan se također razlaže na ugljik i vodik, koristi se reakcija s vodenom parom na 1100°C:



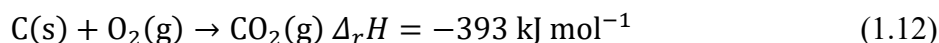
S obzirom da je ta reakcija endotermna, izgaranjem dijela metana s kisikom nadoknađuje se potrebna energija:



Sljedeća metoda je rasplinjavanje ugljena, odnosno oksidacija ugljika s vodikom iz vodene pare. Uz hvatanje i skladištenje ugljika, vodik se može proizvesti izravno iz ugljena s gotovo nultom emisijom stakleničkih plinova:

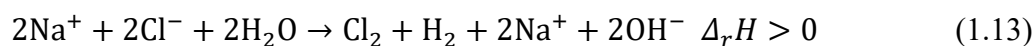


Ova je reakcija također endotermna te se provodi izgaranje ugljika:



Dobije se smjesa koja se naziva vodeni plin.

Posljednja industrijska metoda je elektroliza. Elektrolizom vodene otopine natrijevog klorida mogu se dobiti velike količine vodika koji nastaje kao nusproizvod u proizvodnji klora:



Vodik velike čistoće dobiva se elektrolizom razrijeđene vodene otopine natrijevog hidroksida s elektrodama željeza i nikla. Vodik dobiven elektrolizom ima visok stupanj čistoće te se koristi za hidriranje masnoća i katalitička hidriranja ali je njegova uporaba preskupa.^[1]

1.2. Nikal

1.2.1. Opće karakteristike nikla

Nikal je srebrnastobijel, žilav i sjajan metal. Peti je najčešći element na Zemlji i u velikoj se mjeri nalazi u Zemljinoj kori i jezgri. Čvršći je i tvrđi od željeza te je nadaleko poznat po uporabi u kovanju novca, ali je važniji kao čisti metal ili u obliku legura za mnoge kućne ili industrijske primjene. Nikal je, uz željezo, čest element u meteoritima, a u malim količinama se nalazi u biljkama, životinjama i morskoj vodi.

Izolirao ga je 1751. godine švedski kemičar Axel Cronstedt pripremvši nečist uzorak iz rude koja je sadržavala nikelin (niklov arsenid). Proizvodnja nikla započela je u Norveškoj 1848. godine, zatim u Novoj Kaledoniji 1875. godine i u Kanadi 1886. godine. U 19. stoljeću dolazi do pozlaćivanja nikla i do pojave legure "nikal-srebro" u kojima je nikal legiran sa bakrom i cinkom (ne sadrži srebro). Ime mu dolazi od njemačkog izraza "Kupfernickel" ili đavolji bakar. Tako su ga nazivali rudari u 15. stoljeću jer je ruda bila crvenosmeđe boje poput bakra, ali vrlo žilava. Polovina svjetskih resursa nikla nalazi se u Australiji, Indoneziji, Južnoj Africi, Rusiji i Kanadi. U posljednjih 10 godina, Kina je postala vodeći proizvođač nikla te je u 2013. godini više od trećine svjetske proizvodnje nikla poteklo iz Kine. Iskopavanje nikla se značajno povećalo u posljednja tri desetljeća, ali također se kontinuirano povećavaju i poznate rezerve i nalazišta nikla. Smatra se da se značajna ležišta nikla nalaze u moru te će razvoj novih dubokomorskih rudarskih tehnologija olakšati pristup njima u budućnosti.

Zbog njegovih izvanrednih kemijskih i fizikalnih svojstava ima široku uporabu. Koristi se u industrijske, vojne, transportne i arhitektonske svrhe. Najviše ga ima u legurama te materijali koji sadrže nikal igraju važnu ulogu u osiguravanju energije, transporta, hrane i čiste vode te on značajno doprinosi trajnom i održivom razvoju gospodarstva i društva.^[4]

Kao element 10. skupine periodnog sustava elemenata pripada skupini prijelaznih metala te elementima koji čine trijadu željeza (Fe, Co i Ni). Trijadu željeza čine elementi koji lako prelaze u pasivno stanje te je za sva tri elementa karakteristična pojava feromagnetizma; pojava da ih magnetsko polje jako privlači, a magnetizam im ostaje i kad polje prestane djelovati. Po svojoj čvrstoći i žilavosti nikal nalikuje željezu, ali je s obzirom na otpornost na oksidaciju i koroziju bliži bakru.

Tablica 1.1. Svojstva nikla

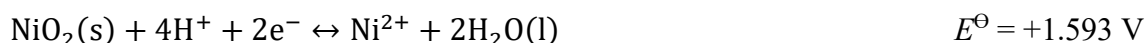
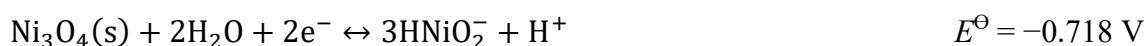
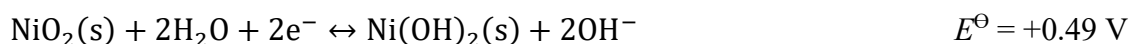
Simbol	Ni
Elektronska konfiguracija atoma	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
Atomski broj	28
Relativna atomska masa	58.69
Gustoća / g cm^{-3}	8.9
Talište / $^{\circ}\text{C}$	1453
Vrelište / $^{\circ}\text{C}$	2732
Metalni radijus / nm	0.125
Ionski radijus / nm	
Ni^{2+}	0.078
Ni^{3+}	0.062
Kristalna struktura	plošno centrirana kocka

U prirodi se nikal nalazi u 5 stabilnih izotopa: $^{58}_{28}\text{Ni}$, $^{60}_{28}\text{Ni}$, $^{61}_{28}\text{Ni}$, $^{62}_{28}\text{Ni}$, $^{64}_{28}\text{Ni}$. U spojevima nikal pokazuje -1, 0, +1, +2, +3 i +4 oksidacijske brojeve. Najčešći od njih je Ni^{2+} koji tvori velik broj kompleksa. Spojevi s Ni^{2+} imaju različite industrijske primjene, pa se tako NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ koriste u kupkama za galvanizaciju nikla. NiSO_4 se također koristi u niklovanju kao i u pripremi katalizatora. NiO i Ni_2O_3 se koriste u gorivim ćelijama, odnosno u baterijama za skladištenje. Niklovi feriti koriste se za izradu različitih vrsta električne opreme kao što su antene i transformatori. Najvažniji izvorni nikla su sulfidna ruda pentlandit $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ te silikati koji sadrže nikal poput garnierita $[(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$. Za dobivanje čistog nikla ruda se pretvara u Ni_2S_3 te se on prži na zraku da se dobije NiO koji se zatim reducira s ugljikom kako bi nastao metal. Više od polovice proizvedenog nikla koristi se u legurama sa željezom za proizvodnju nehrđajućeg čelika, ostatak se koristi u legurama s bakrom koje su otporne na koroziju i u legurama s kromom koje su otporne na toplinu. Nikal je metal koji se može taložiti galvanizacijom te služi za stvaranje zaštitnih prevlaka u drugim

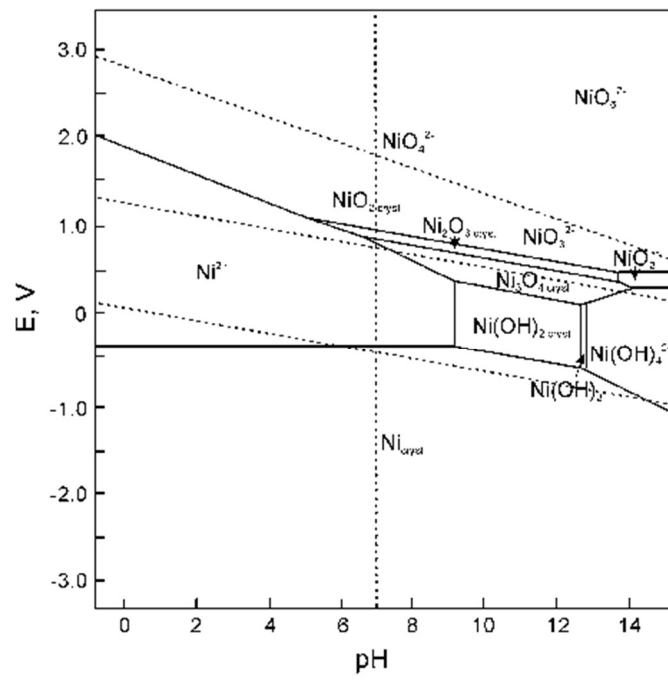
materijalima, a fino usitnjen se može koristiti za kataliziranje hidrogenacije nezasićenih organskih spojeva poput masti i ulja. Vrlo važna karakteristika nikla je da može biti potpuno recikliran, što je posebno bitno zbog njegove velike ekonomske vrijednosti.^[5]

1.2.2. Elektrokemijsko ponašanje nikla

Pourbaixov dijagram prikazuje moguće termodinamički stabilne faze te se pomoću njega procjenjuje utjecaj pH vrijednosti na ponašanje metala u određenoj otopini. Najčešće su prikazani pri sobnoj temperaturi, molarnoj koncentraciji 10^{-6} i atmosferskom tlaku. Na slici 1.1 prikazan je Pourbaixov dijagram stanja za nikal i produkte njegove oksidacije koji su opisani jednadžbama:



Kada pH iznosi 8, nikal se taloži kao hidroksid - $\text{Ni}(\text{OH})_2$, a također se javlja i u obliku aniona $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ i $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$. Kao Ni^{2+} ion se javlja samo kada je $\text{pH} \leq 8$. Ioni nikla počinju se taložiti u obliku hidroksida pri $\text{pH}=7$. Iznad te vrijednosti dominira $\text{Ni}(\text{OH})_2$, a kada se prekorači pH vrijednost od 10.1 pojavljuje se nikal u obliku $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ i $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ iona. Ako je $\text{pH} < 7.5$ javlja se Ni^{2+} te djelomično hidratizirani $\text{Ni}(\text{OH})^+$.^[6,7]



Slika 1.1 Pourbaixov dijagram za nikel.

1.3. Kobalt

1.3.1 Opće karakteristike kobalta

Kobalt je plavobijel, sjajan i vrlo tvrd prijelazni metal. Zajedno sa željezom i niklom pripada trijadi željeza te sa njima dijeli puno zajedničkih kemijskih i fizikalnih svojstava. Koristi se još od brončanog doba za davanje bogate plave boje staklu i keramici.

Čisti kobalt izolirao je švedski kemičar Georg Brandt 1735. godine. Ime mu potječe od grčke riječi cobalos (moj) i njemačke riječi kobald (goblin ili zloduh) zato što su kobaltovi minerali zavaravali rudare njihovim jarkim bojama. Glavna ležišta rude nalaze se u Katangi (Demokratska republika Kongo), a nedavna otkrića su pokazala da ga ima i u središnjem Tihom oceanu.

Kobalt tvori niz minerala od kojih su najčešći kobaltit $\text{CoAs}_2 \times \text{CoS}_2$ i smaltit CoS_2 . Prisutan je u meteoritima te u magmatskim i sedimentnim stijenkama i mineralima. U prirodi se nalazi u zraku, tlu, biljkama i vodi. Esencijalni je element koji se u živim bićima nalazi u tragovima, ali je vrlo važan u biokemijskim reakcijama bitnima za život, ponajprije kao koenzim kobalamin poznat kao B-12 koji je neophodan za zdravlje ljudi, životinja, rast i prehranu. Procjenjuje se da je potrebna količina u organizmu 5-40 mg/dan.

Kobalt tvori spojeve stupnja oksidacije 0, +1, +2, +3, +4, ali se uglavnom nalazi u dva oksidacijska stanja: +2 i +3. Ima 28 izotopa od kojih su svi radioaktivni. Jedini stabilan izotop je $^{59}_{27}\text{Co}$, a $^{60}_{27}\text{Co}$ je umjetni izotop i važan izvor zračenja. Ima vrlo visoko talište od 1495 °C te je feromagnetičan. Prema Paulingovoj skali elektronegativnost mu iznosi 1.88 te pokazuje prvu energiju ionizacije od 7.88 eV.

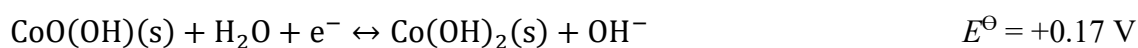
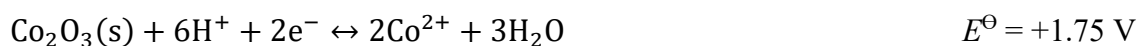
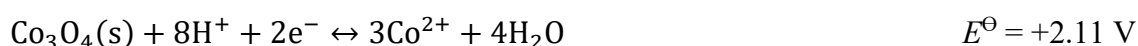
Tablica 1.2. Svojstva kobalta

Simbol	Co
Elektronska konfiguracija atoma	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
Atomski broj	27
Relativna atomska masa	58.93
Gustoća / g cm^{-3}	8.9
Talište / $^{\circ}\text{C}$	1495
Vrelište / $^{\circ}\text{C}$	2927
Metalni radijus / nm	0.125
Ionski radijus / nm	
Co^{2+}	0.082
Co^{3+}	0.064
Kristalna struktura	heksagonska gusta slagalina

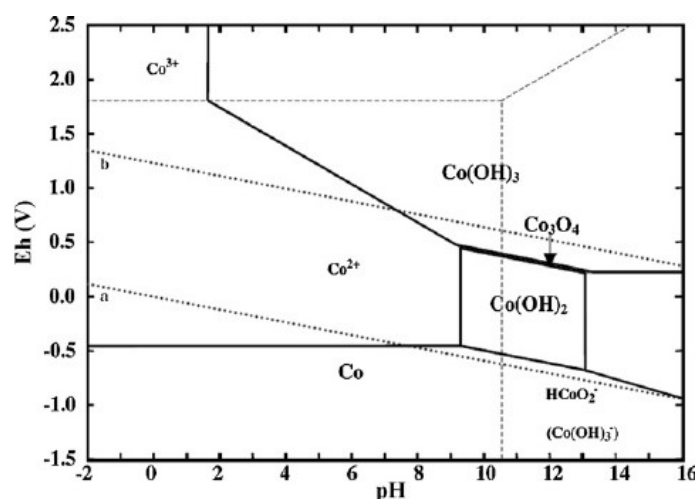
U protekla 3 desetljeća došlo je do povećane upotrebe kobalta kao materijala koji se koristi u visokotehnološkim industrijama, baterijama, legurama i katalizatorima. Kobalt se, kao i željezo, koristi za izradu magneta, a u leguri s aluminijem dobije se posebno snažan magnet. Kobaltove legure iznimno su čvrste pri visokim temperaturama te se koriste za izradu mlaznih turbina i plinskih generatora. Otporan je na koroziju, oksidaciju, iznimne je tvrdoće i vrlo atraktivnog izgleda pa se koristi u galvanizaciji. Kobaltove soli stoljećima služe za izradu sjajnih plavih boja u staklu, keramici i porculanu.^[8] Umjetni izotop $^{60}_{27}\text{Co}$ koristi se u liječenju tumora i za radioterapiju. Poznata je nevidljiva tinta odnosno razrijeđena otopina $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ koja se ne vidi ako se njom piše na listu papira, ali ako se papir namoči postaje vidljiva plava boja. Spojevi kobalta se općenito otapaju u vodi, ali iznimku čine CoS , CoCO_3 , Co(OH)_2 , Co(CN)_2 i CoC_2O_4 . Kobaltov katalizator se koristi za proizvodnju tekućeg goriva u Fischer-Tropschovom procesu, a u leguri sa molibdenom kao katalizator za hidrodesulfurizaciju. Ni-Co-B katalizator koristi se u dizajnu učinkovitog generatora vodika kod prijenosnih gorivih ćelija. Spojevi kobalta se sve više upotrebljavaju u antibakterijskim i antimikrobnim sredstvima.^[9]

1.3.2. Elektrokemijsko ponašanje kobalta

Pourbaixov dijagram, kao i za nikal, prikazuje termodinamičku stabilnost kobalta koja je opisana jednadžbama :



Kobalt se u prisustvu vode prekriva slojem oksida i postaje pasivan. Može se pasivizirati anodnom oksidacijom u neutralnim ili alkalnim vodenim otopinama.^[10]



Slika 1.2. Pourbaixov dijagram za kobal

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Elektrokemijski reaktor

Za sva mjerenja korištena je elektrokemijska ćelija izrađena od pleksiglasa u koju su bile smještene 3 elektrode: radna elektroda, referentna elektroda i protuelektroda. Radna elektroda izrađena je od legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$. Protuelektroda je bila od platine, a kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl/zasićeni KCl elektroda. Kao elektrolit korištena je vodena otopina natrijeva hidroksida koncentracije 0.5 mol dm^{-3} .



Slika 2.1. Elektrokemijski reaktor.

2.2. Elektrode

Za ispitivanje elektrokatalitičkog djelovanja na reakciju razvijanja vodika, legura $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ upotrijebljena je kao radna elektroda.

Pločica od $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ legure oblika diska promjera 1 cm i debljine 2 mm bila je smještena u PAR-ov držač pločastih uzoraka K0105. Samo je površina od 0.283 cm^2 bila izložena djelovanju elektrolita.



Slika 2.2. Radna elektroda- legura $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u držaču.

Prije svakog mjerenja elektroda je polirana suspenzijom Al_2O_3 (promjer zrna $0.05 \mu\text{m}$). Na filc je nanesa suspenzija Al_2O_3 te je provedeno strojno poliranje. Nakon poliranja legura $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ je isprana u vodi u ultrazvučnoj kadi u trajanju od tri minute, odmašćena etanolom te isprana destiliranom vodom i osušena.

Predobrada elektrode potenciostatskom polarizacijom u trajanju od 60 sekundi na potencijalu $-1.31 \text{ V vs. Ag/AgCl/zasićeni KCl (+199 mV vs. SHE)}$ provedena je prije svakog mjerenja kako bi se reducirao oksidni film na površini elektrode.

Kao protuelektroda korištena je tanka limena pločica od platine koja je bila postavljena nasuprot radne elektrode, a služila je za uspostavljanje homogenog električnog polja.

Referentna elektroda bila je elektroda $\text{Ag/AgCl/zasićeni KCl}$ čiji potencijal je za 199 mV pozitivniji od potencijala standardne vodikove elektrode. Sve vrijednosti potencijala u ovome radu izražene su prema njoj.

2.3. Elektrokemijske mjerne tehnike

U eksperimentalnim mjerenjima za ispitivanje elektrokatalitičkog djelovanja legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ na reakciju razvijanja vodika korištene su elektrokemijske metode: ciklička voltometrija, linearna polarizacija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).

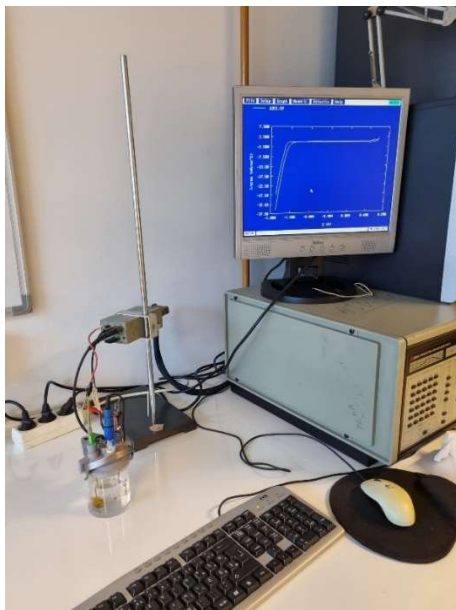
Elektroda je uronjena u elektrolit 30 sekundi prije početka mjerenja. Ciklički voltamogrami snimljeni su u području potencijala od -1.5 V do 0.6 V pa povratak na -1.5 V s brzinom promjene potencijala od 50 mV s^{-1} .

Linearna polarizacijska krivulja snimljena je u području razvijanja vodika, odmah nakon uranjanja elektrode u elektrolit. Krivulja je snimljena u području potencijala od -0.999 V do -1.400 V vs. Ag/AgCl/zasićeni KCl s brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1} .

Impedancijska mjerenja provedena su u području razvijanja vodika na odabranim potencijalima. Mjerenja su provedena u frekvencijskom području od 60 kHz do 50 mHz i amplitudom signala od $\pm 5 \text{ mV}$. Potencijali su zadani prema referentnoj elektrodi.

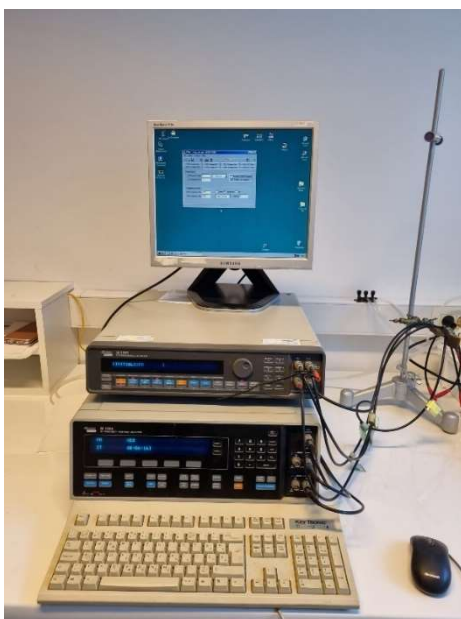
2.4. Aparatura

Mjerenja cikličke voltametrije te linearne polarizacije obavljena su korištenjem potenciostata-galvanostata PAR 273A spojenog na osobno računalo (slika 2.3). 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.



Slika 2.3. Aparatura korištena za mjerenja cikličke voltametrije i linearne polarizacije.

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su na aparaturi sa slike 2.4. koja se sastojala od elektrokemijskog interfacea 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.



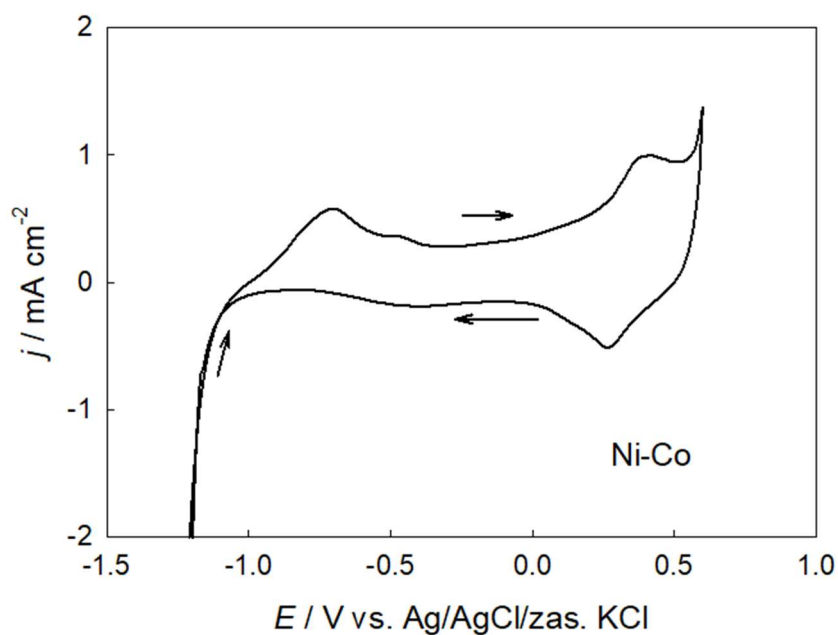
Slika 2.4. Aparatura za provođenje impedancijskih mjerenja.

3. REZULTATI

3.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je potenciodinamička elektrokemijska tehnika koja se provodi u zadanim granicama potencijala s kontinuiranom promjenom potencijala radne elektrode. Dobiva se ovisnost gustoće struje o potencijalu od zadane početne vrijednosti potencijala do zadane konačne vrijednosti potencijala. Potencijal se mjeri između radne elektrode i referentne elektrode, a struja između radne elektrode i protuelektrode.

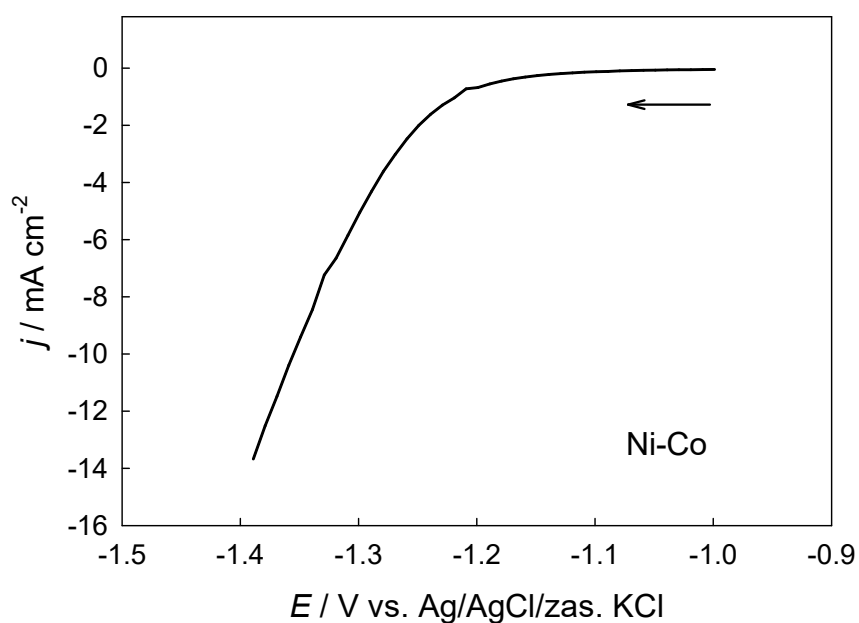
Istražena su površinska svojstva i opće elektrokemijsko ponašanje legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} vodenoj otopini natrijevog hidroksida u području razvijanja vodika od potencijala $E = -1.5 \text{ V}$ do područja razvijanja kisika pri potencijalu $E = 0.6 \text{ V}$.



Slika 3.1. Ciklički voltamogram elektrode $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH, snimljen 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

Linearne polarizacijske krivulje snimljene su u području od potencijala $E = -0.999\text{V}$ vs. Ag/AgCl/zasićeni KCl do visokih prenapona za reakciju razvijanja vodika, odnosno potencijala od -1.400 V vs. Ag/AgCl/zasićeni KCl, pri brzini promjene potencijala od $v = 1\text{ mV s}^{-1}$ u 0.5 mol dm^{-3} otopini natrijeva hidroksida.



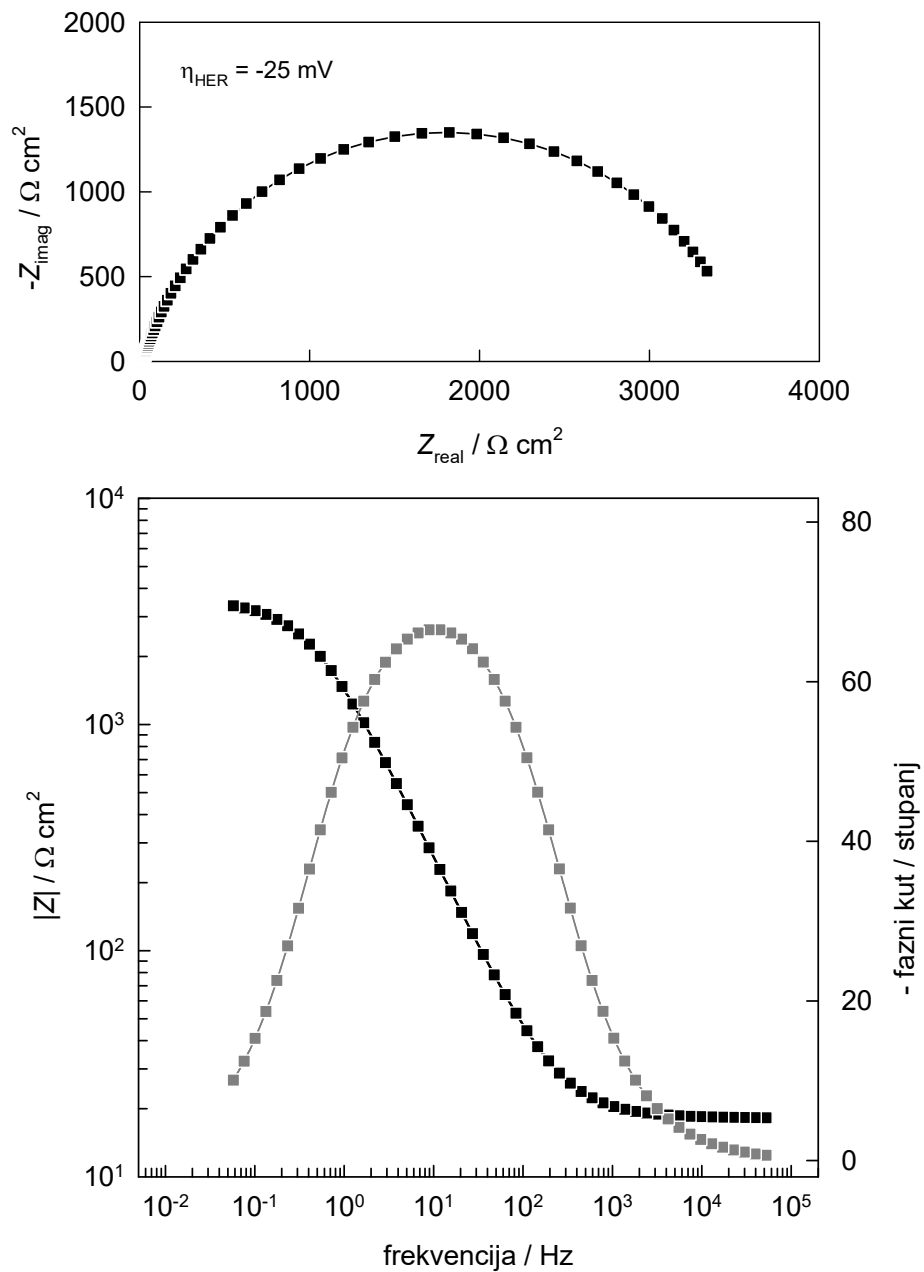
Slika 3.2. Katodna linearna polarizacijska krivulja elektrode $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH snimljena brzinom promjene potencijala $v = 1\text{ mV s}^{-1}$.

3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

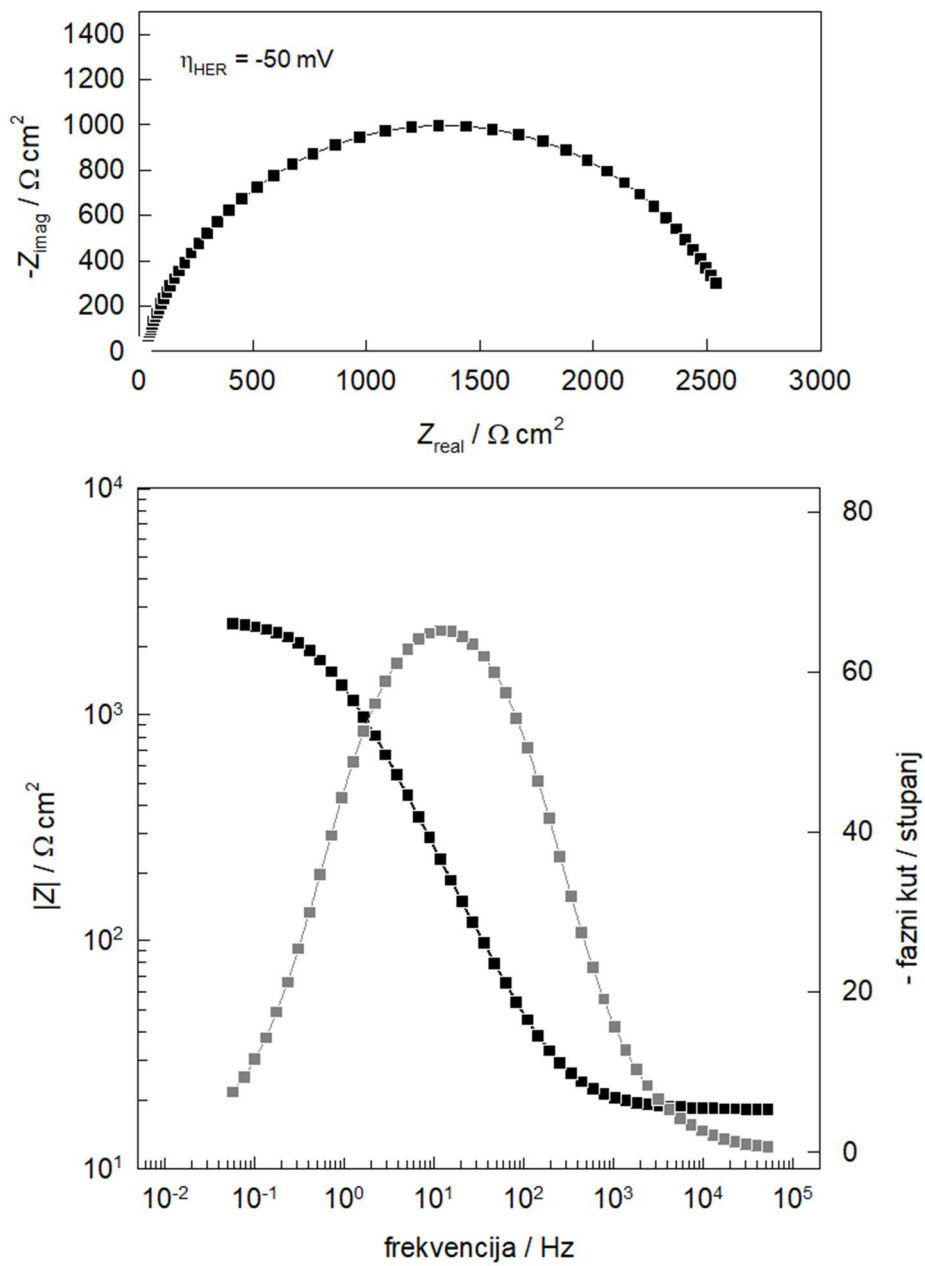
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je elektrokemijska metoda pri kojoj se signal izmjenične struje primjenjuje na radnu elektrodu uz dobivanje odgovarajućeg odziva. Koriste se male amplitude pobude, najčešće u području 5-10 mV kako bi se postiglo minimalno narušavanje ispitivanog sustava.

Prikazani impedancijski spektri snimani su u rasponu frekvencija od 60 kHz do 50 mHz.

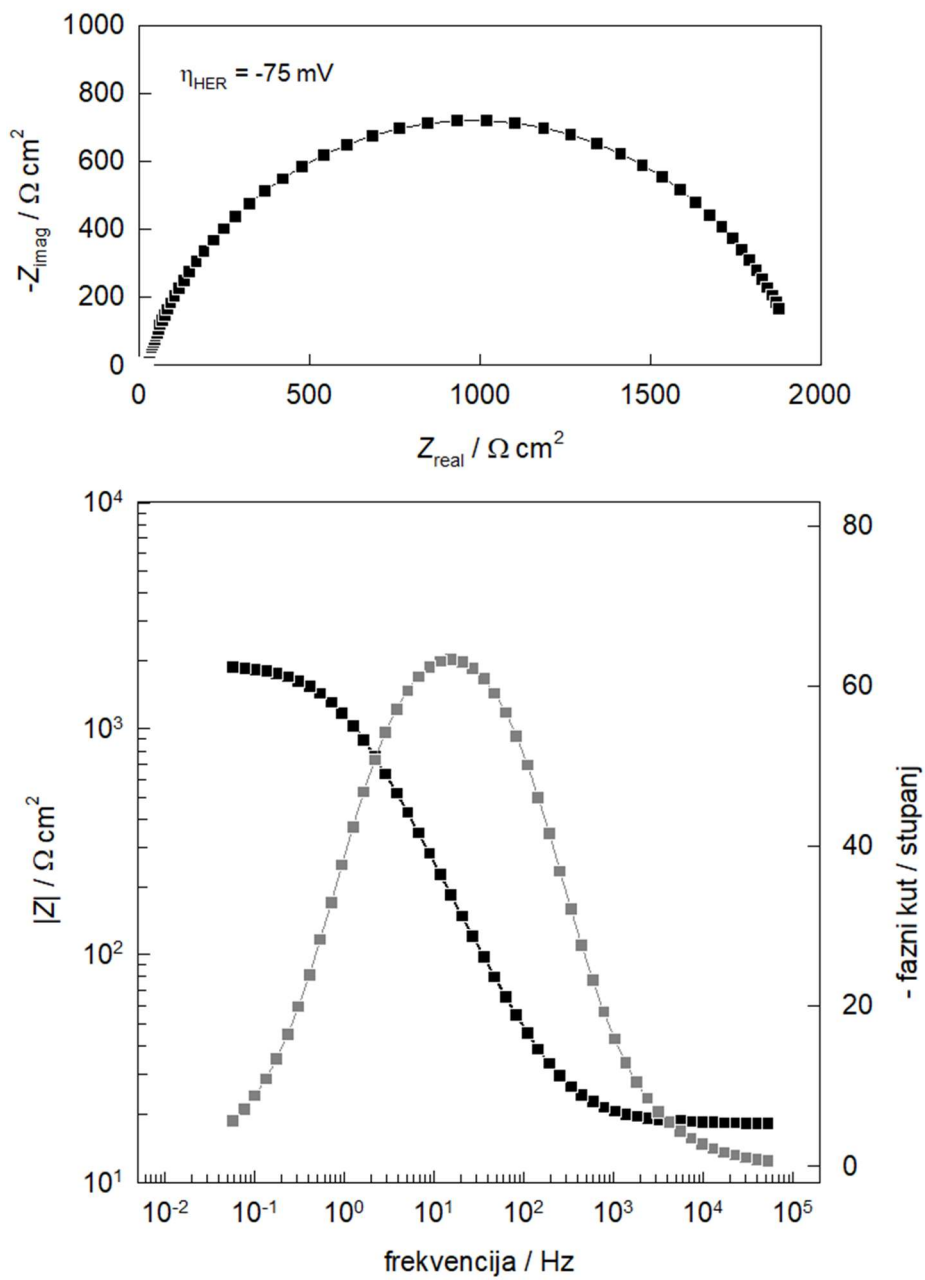
Nyquistov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije Z_{imag} o realnoj komponenti impedancije Z_{real} , a Bodeov prikaz ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti ukupne impedancije $|Z|$ i faznog kuta Θ o logaritmu frekvencije f pri različitim prenaponima η_{HER} za reakciju razvijanja vodika.



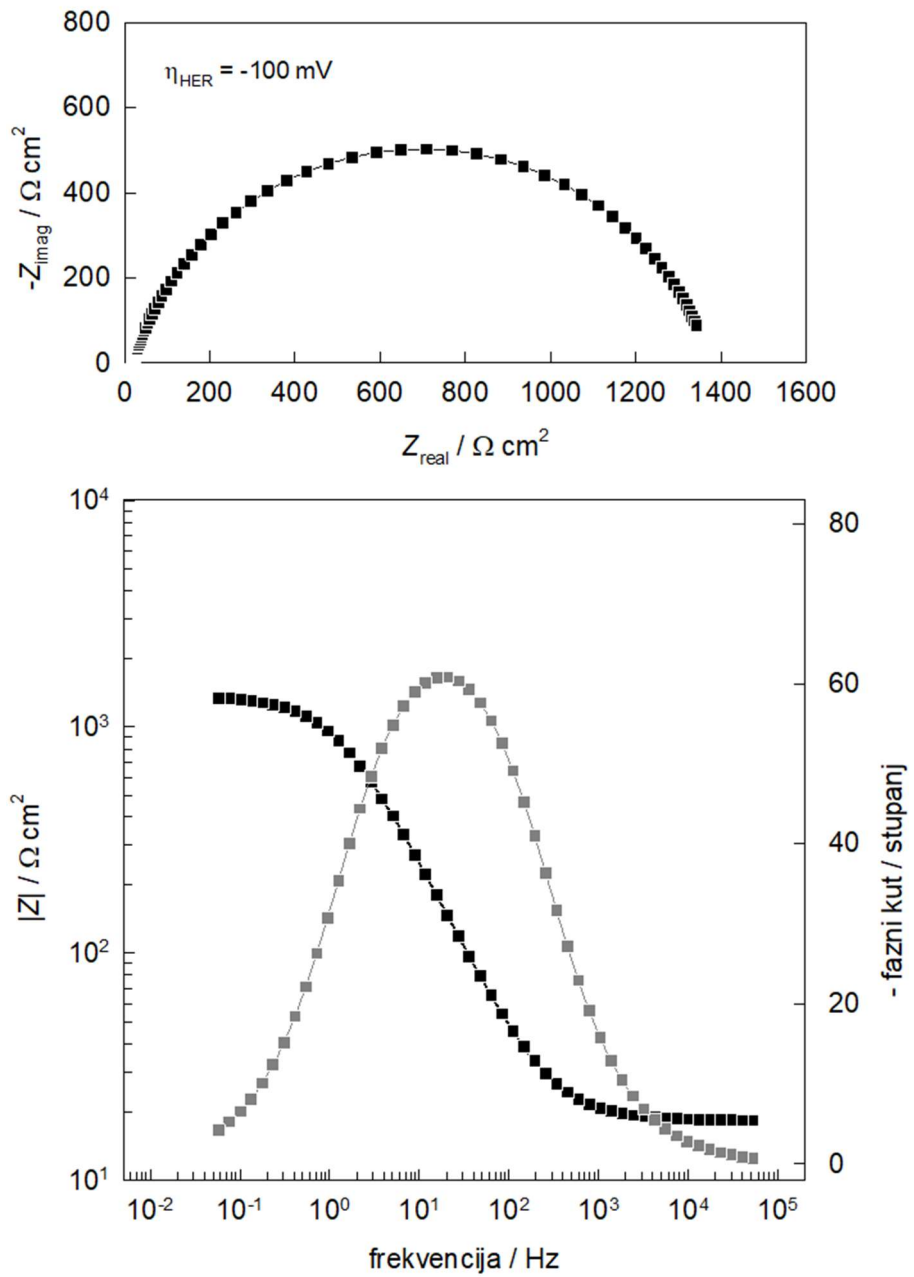
Slika 3.3. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH na $\eta_{\text{HER}} = -25 \text{ mV}$.



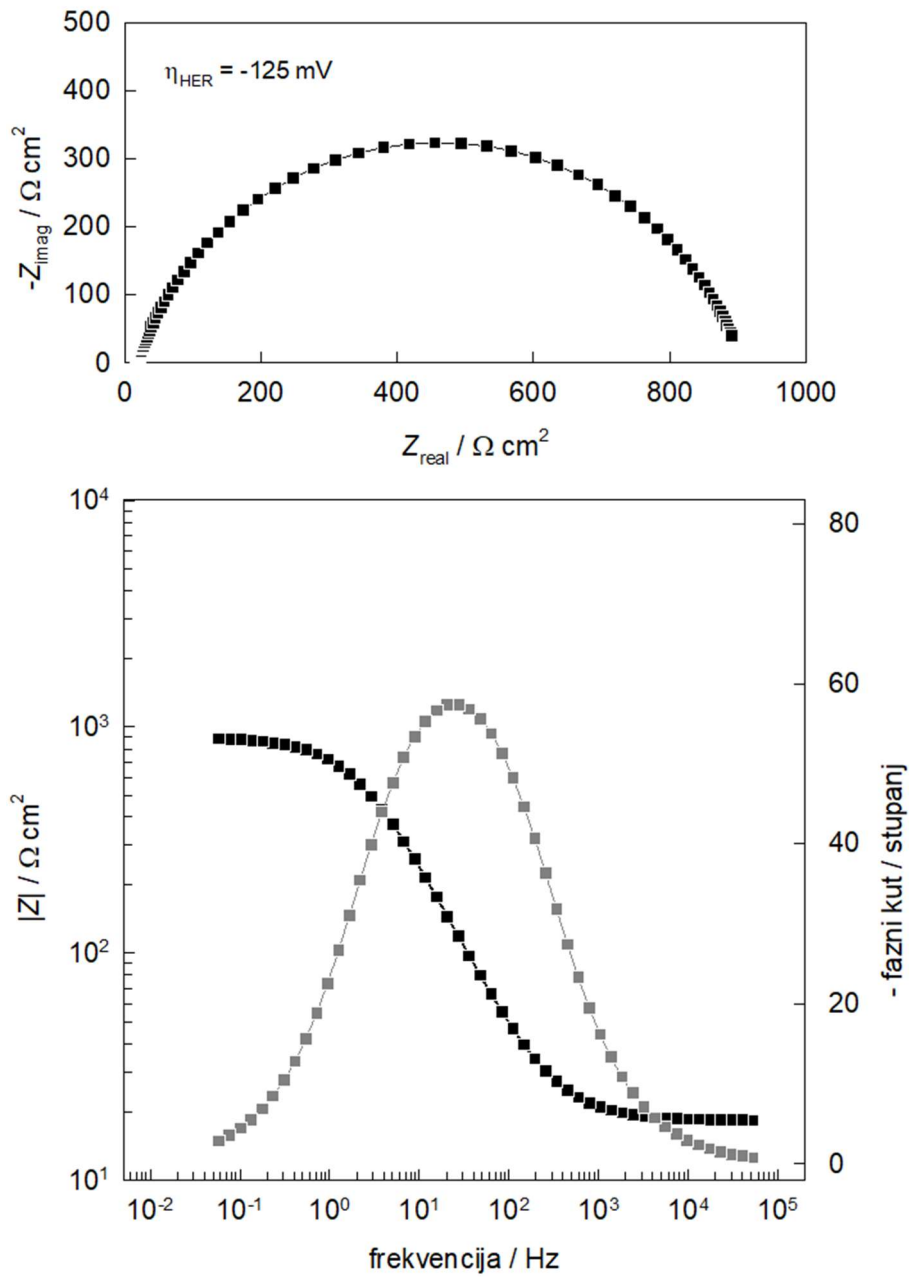
Slika 3.4. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH na $\eta_{\text{HER}} = -50 \text{ mV}$.



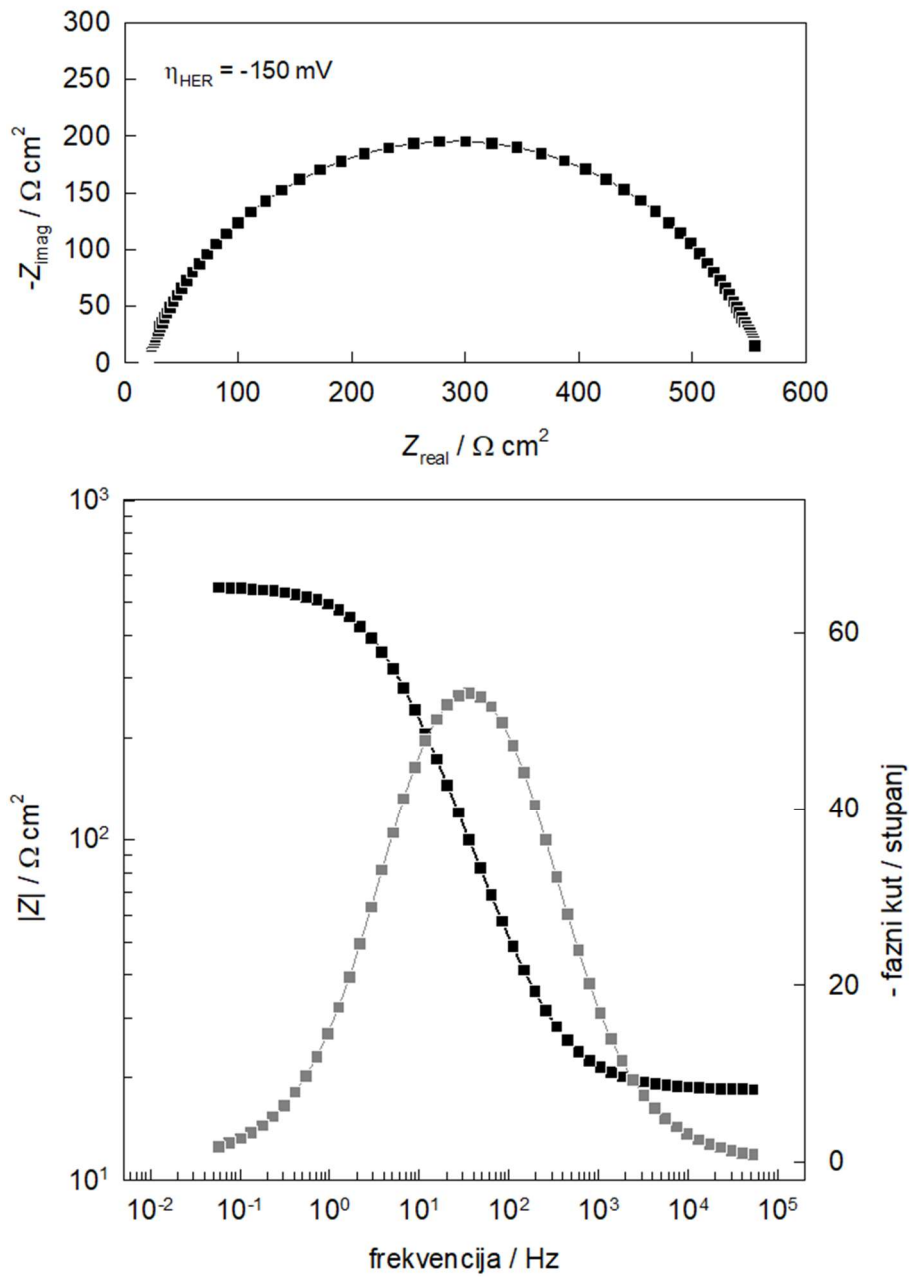
Slika 3.5. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH na $\eta_{\text{HER}} = -75 \text{ mV}$.



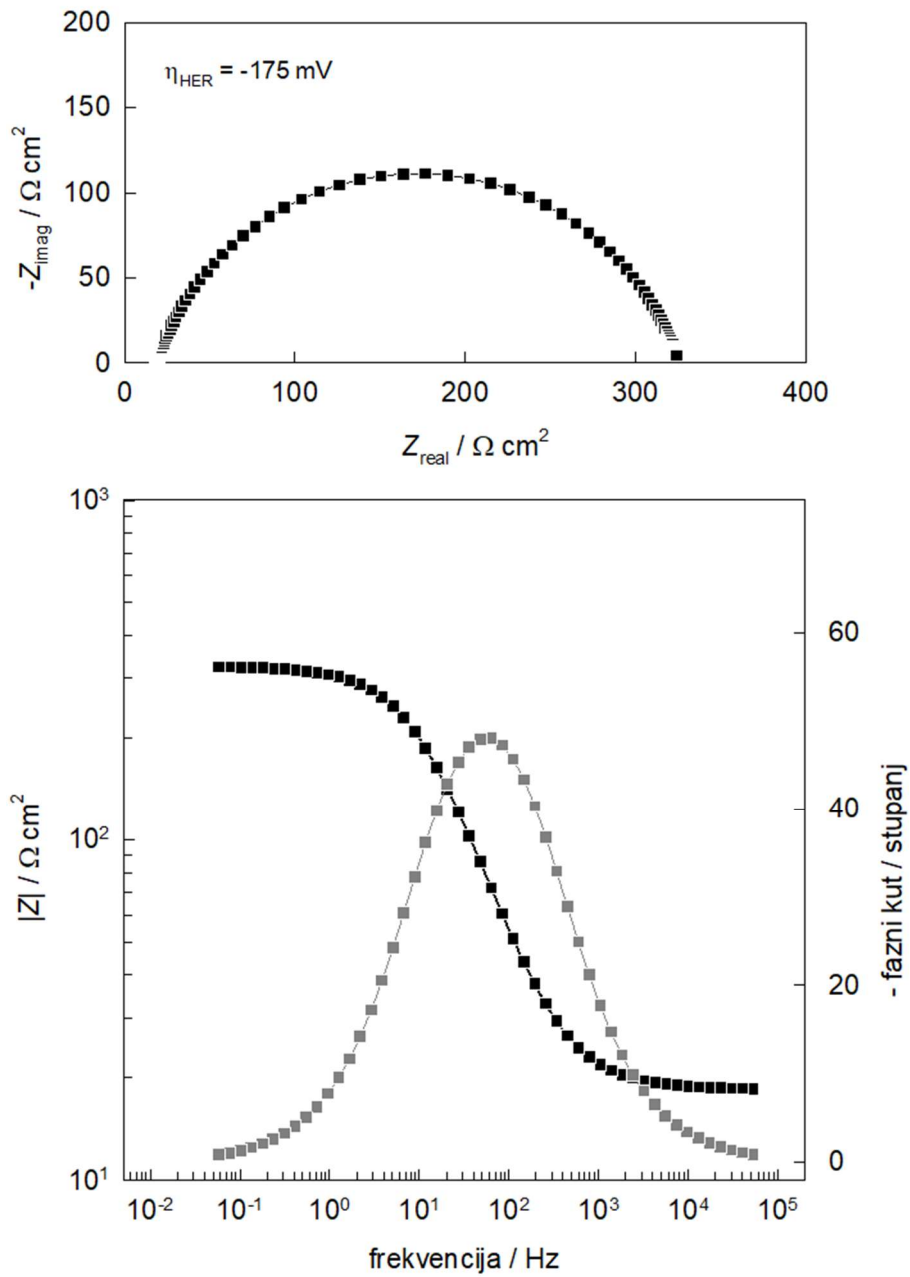
Slika 3.6. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH na $\eta_{\text{HER}} = -100 \text{ mV}$.



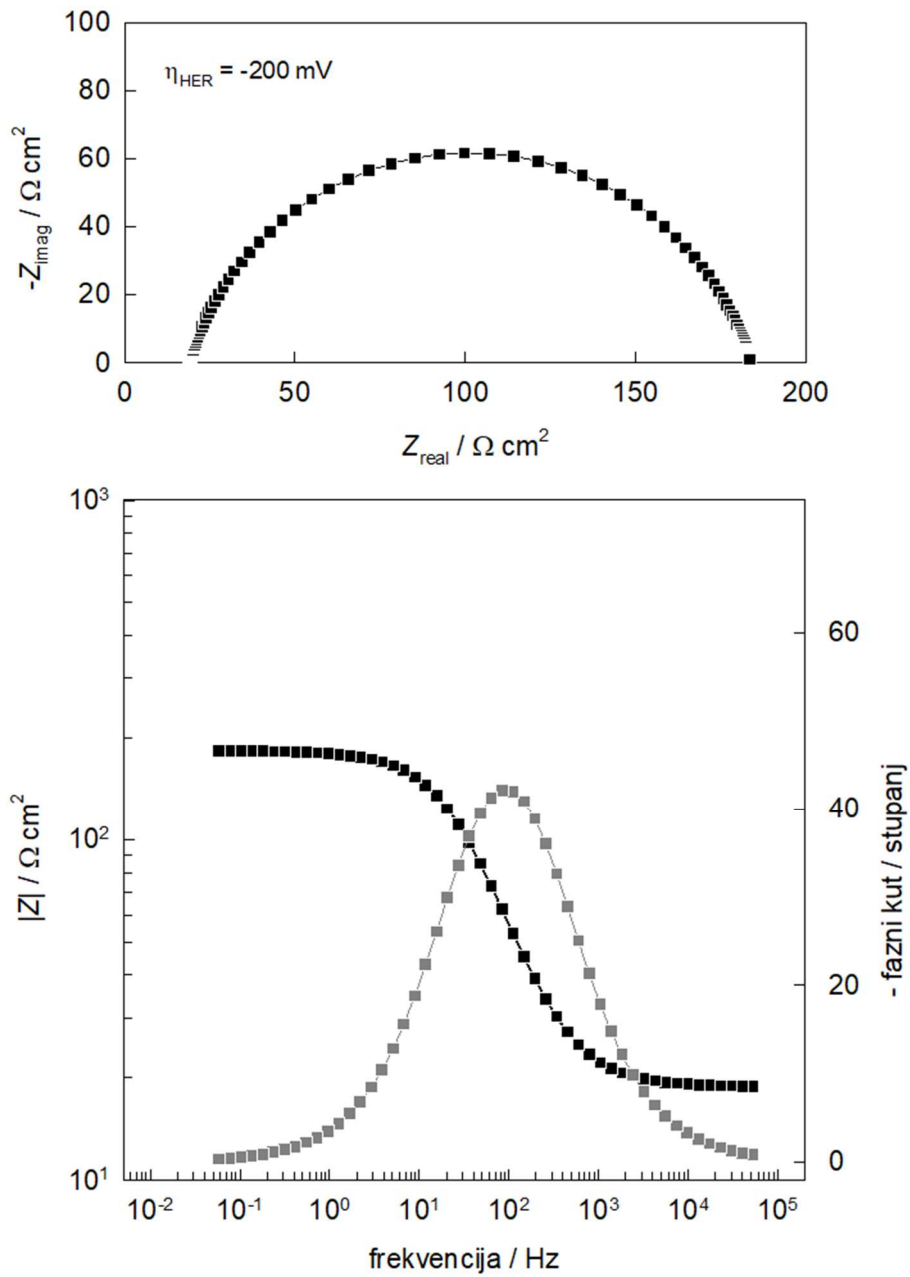
Slika 3.7. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH na $\eta_{\text{HER}} = -125 \text{ mV}$.



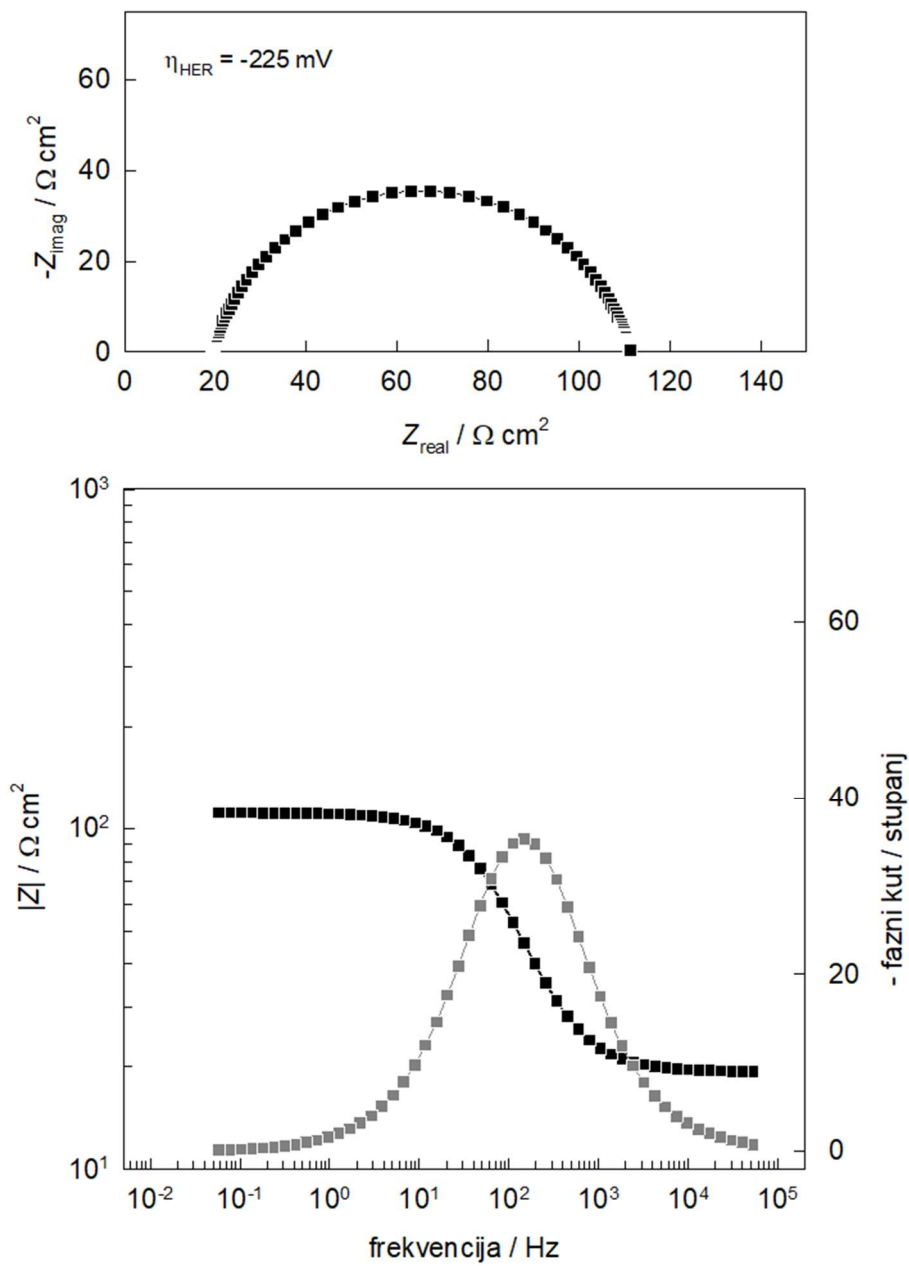
Slika 3.8. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH na $\eta_{\text{HER}} = -150 \text{ mV}$.



Slika 3.9. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH na $\eta_{\text{HER}} = -175 \text{ mV}$.



Slika 3.10. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH na $\eta_{\text{HER}} = -200 \text{ mV}$.

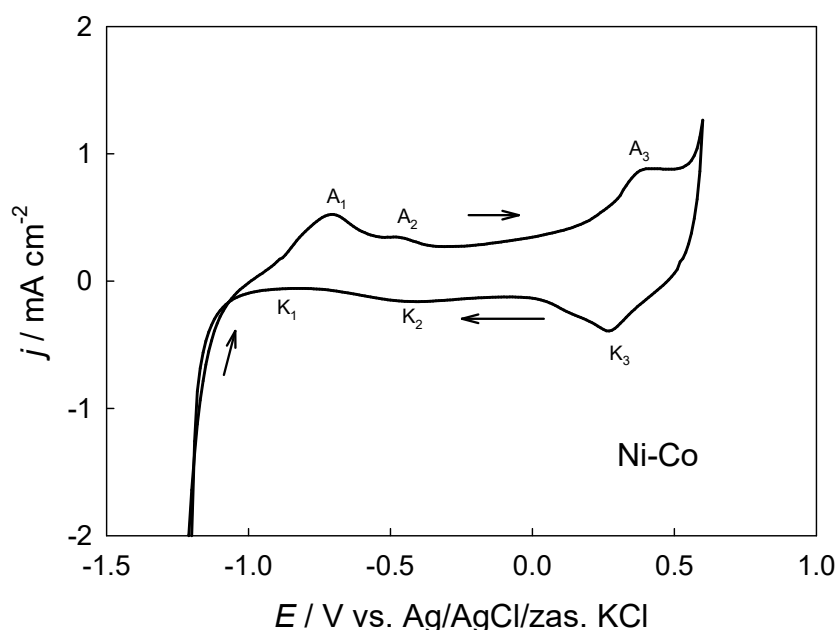


Slika 3.11. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH na $\eta_{\text{HER}} = -225 \text{ mV}$.

4. RASPRAVA

4.1. Ciklička voltimetrija

Ciklički voltamogram legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ snimljen je od potencijala -1.5 V do potencijala $+0.6\text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{zas. KCl}$ brzinom promjene potencijala $\nu = 50\text{ mV s}^{-1}$. Voltamogram je prikazan na slikama 3.1. i 4.1.



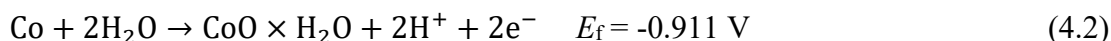
Slika 4.1. Ciklički voltamogram elektrode $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH , snimljen u području potencijala od -1.5 V do 0.6 V brzinom promjene potencijala $\nu = 50\text{ mV s}^{-1}$.

S voltamograma je vidljivo da polazeći od potencijala -1.6 V do potencijala -1.0 V katodna struja opada. U ovom području dolazi do razvijanja vodika, a na površini elektrode vidljivo je nastajanje mjehurića vodika. Vodik se razvija prema jednađbi 1.6. za koju reverzibilni potencijal E_{rev} u otopini NaOH koncentracije 0.5 mol dm^{-3} iznosi $-1.007\text{ V vs. Ag/AgCl/zas. KCl}$.

Na potencijalu pozitivnijem od -0.98 V započinje porast anodne gustoće struje i oksidacije površinskog sloja legure što dovodi do formiranja anodnih strujnih vrhova A_1 i A_2 . Anodni strujni vrh A_1 nalazi se na potencijalu -0.7 V dok se anodni strujni vrh A_2 nalazi na potencijalu

-0.45 V. Ova dva strujna vrha predstavljaju nastajanje hidratiziranih oksida nikla i kobalta stupnja oksidacije +2.

Pri pH=13.7 potencijali formiranja njihovih prevlaka E_f su:



Zanimljivo je da su u otopini NaOH koncentracije 1.0 mol dm^{-3} anodni strujni vrhovi A_1 i A_2 objedinjeni u jedan anodni strujni vrh.^[11] Nakon anodnog strujnog vrha A_2 proteže se strujni plato u kojem je struja približno konstantna i u kojem dolazi do podebljavanja filma hidratiziranih oksida. Pri potencijalu od +0.3 V struja počinje rasti i formira se anodni strujni vrh A_3 koji se može pripisati nastajanju oksida nikla i kobalta u kojima je njihov stupanj oksidacije +3:



Kisik se razvija pri potencijalima pozitivnijim od 0.6 V na sloju nastalih oksida nikla i kobalta.

U povratnom, katodnom dijelu strujnog ciklusa formira se katodni strujni vrh K_3 . U lužnatim otopinama pasivni sloj kobaltovog (III) oksida reducira se teško pa se katodni strujni vrh K_3 pripisuje redukciji NiOOH i/ili Ni_2O_3 u NiO.

Katodni strujni vrh K_2 odgovara redukciji hidratiziranog CoO do Co, a katodni strujni vrh K_1 redukciji NiO do Ni.

4.2. Linearna polarizacija

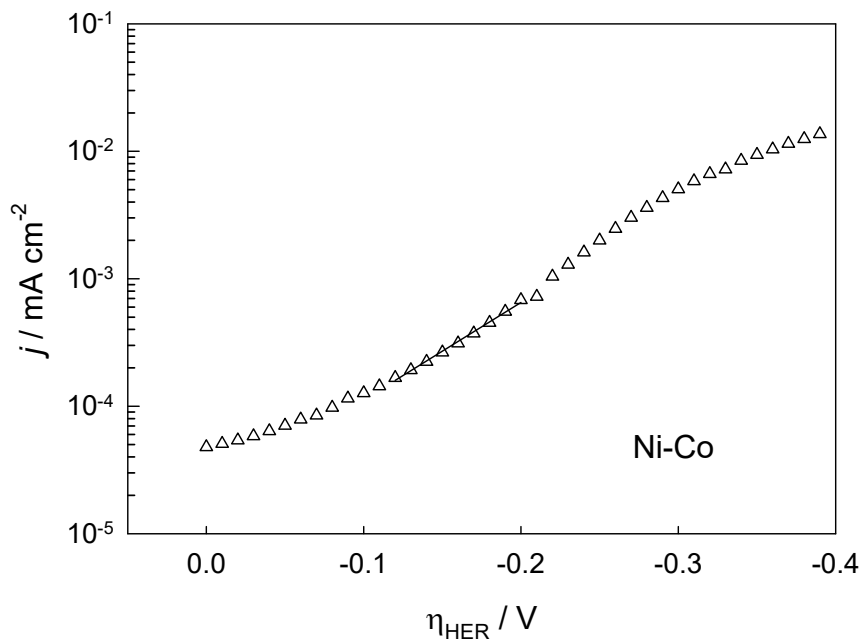
Linearna polarizacijska krivulja legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u otopini natrijevog hidroksida koncentracije 0.5 mol dm^{-3} snimljena je sporom promjenom potencijala ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$) u području razvijanja vodika, počevši od potencijala $E = -1.0 \text{ V}$ do potencijala $E = -1.4 \text{ V}$. Polarizacijska krivulja prikazana je na slici 3.2. Na slici je uočljivo da gustoća katodne struje eksponencijalno raste kako se potencijal pomiče prema negativnim vrijednostima.

Krivulja sa slike 3.2. prikazana je u Tafelovom prikazu logaritma gustoće struje o potencijalu na slici 4.2. Treba napomenuti da je na ovoj slici potencijal preračunat na prenapon za reakciju razvijanja vodika η_{HER} ($E_{\text{rev.}}(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -1.007 \text{ V vs. Ag/AgCl/zas. KCl}$). Ova kvazipotenciostatska polarizacijska krivulja korištena je za procjenu elektrokatalitičke aktivnosti $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ legure za reakciju razvijanja vodika. Kao mjera elektrokatalitičke djelotvornosti korišteni su nagib katodnog Tafelovog pravca b_k i gustoća struje izmjene j_0 , koji su određeni iz Tafelovog prikaza. Matematičko usklađivanje provedeno je regresijskom analizom metodom najmanjih kvadrata eksperimentalnih gustoća struja j o prenaponu η_{HER} korištenjem jednadžbe:

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT}\right) = j_0 \exp\left(\frac{\eta}{b_k}\right) \quad (4.6)$$

u kojoj je α koeficijent prijelaza naboja (korištena je vrijednost 0.5), F je Faradajeva konstanta, R je opća plinska konstanta, T je apsolutna temperatura, a b_k je nagib Tafelovog pravca.^[11]

Na slici 4.2. simbolima su prikazane eksperimentalne vrijednosti gustoća struja, dok linija predstavlja izračunate podatke dobivene korištenjem jednadžbe 4.6. 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 4.2. Tafelov prikaz linearne polarizacijske krivulje sa slike 3.2.

Tablica 4.1. Vrijednosti kinetičkih parametara $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ legure u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH za reakciju razvijanja vodika.

	Linearna polarizacija		EIS	
	$b_k / \text{mV dec}^{-1}$	$j_0 / \mu\text{A cm}^{-2}$	$b_k / \text{mV dec}^{-1}$	$j_0 / \mu\text{A cm}^{-2}$
$\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$	114	31.3	100	61.8

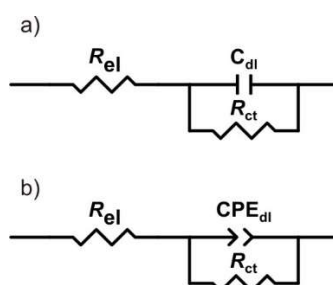
4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijski impedancijski spektri $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ elektrode u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH snimljeni su u području frekvencija od 60 kHz do 50 mHz (amplituda izmjeničnog signala $\pm 5 \text{ mV}$) na odabranim potencijalima u području razvijanja vodika. Dobiveni spektri prikazani su na slikama 3.3.-3.11. u Nyquistovom i Bodeovom prikazu.

U Nyquistovom prikazu spektre karakterizira spljošteni polukrug s centrom ispod realne osi.

U Bodeovom prikazu polazeći od visokih frekvencija fazni kut raste, dostiže maksimum kod srednjih frekvencija i onda postepeno opada. Iz Bodeovog prikaza pri visokim frekvencijama može se očitati otpor elektrolita R_{el} , a na niskim frekvencijama otpor prijelazu naboja R_{ct} . U istom prikazu uočava se linearna ovisnost $\log |Z|$ o $\log f$ te dobro definirana ovisnost faznog kuta o $\log f$ u srednjem frekvencijskom području. Takva ovisnost ukazuje na kapacitivno ponašanje elektrode. Iz slika 3.3.-3.11. uočava se da se povećanjem prenapona za reakciju razvijanja vodika kontinuirano smanjuje otpor prijelazu naboja R_{ct} .

Eksperimentalni podaci modelirani su kompleksnom metodom nelinearnih najmanjih kvadrata uz pomoć računalnog programa ZView.



Slika 4.3. a) Randlesov ekvivalentni električni krug, b) modificirani Randlesov ekvivalentni električni krug.

Podaci su modelirani prema Randlesovom ekvivalentnom električnom krugu u kojem je otpor elektrolita R_{el} serijski vezan s paralelnom kombinacijom kapaciteta elektrokemijskog dvosloja C_{dl} i otpora prijelazu naboja R_{ct} . Randlesov ekvivalentni električni krug prikazan je na slici 4.3. a). U svrhu boljeg slaganja s eksperimentalnim rezultatima za modeliranje je korišten modificirani Randlesov ekvivalentni električni krug u kojem je na mjestu kondenzatora za kapacitet elektrokemijskog dvosloja C_{dl} , korišten konstantno fazni element CPE čija je impedancija jednaka:

$$Z(CPE) = [Q|j\omega|^n]^{-1}$$

U ovoj jednadžbi Q je konstanta konstantno faznog elementa CPE, j je imaginarna jedinica ($\sqrt{-1}$), ω je kutna frekvencija, a n je eksponent konstantno faznog elementa.

Konstanta konstantno faznog elementa Q neovisna je o frekvenciji te opisuje svojstva površine i elektroaktivne specije. Eksponent konstantno faznog elementa n vezan je uz nagib pravca ovisnosti $\log |Z|$ o $\log f$ te može poprimiti vrijednost $-1 \leq n \leq 1$. Kada je $n = -1$ konstantno fazni element predstavlja zavojnicu, kada je $n = 0$ predstavlja otpornik, a kada je $n = 1$ predstavlja kondenzator. Isti ekvivalentni električni krug nekoliko istraživačkih skupina koristilo je za modeliranje EIS spektara nikla u alkalnim otopinama. ^[11]

Vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga sa slike 4.3.b) dobivene matematičkim usklađivanjem nalaze se u tablici 4.2.

Tablica 4.2. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga za leguru Ni₅₇-Co₄₃ u 0.5 mol dm⁻³ u otopini NaOH u području razvijanja vodika.

$-\eta_{HER} / \text{mV}$	$R_{el} / \Omega \text{ cm}^2$	$Q \times 10^{-6} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$
0	18.0	140	0.817	4302
25	18.2	127	0.825	3567
50	18.2	126	0.823	2645
75	18.2	129	0.818	1926
100	18.3	135	0.812	1358
125	18.3	1400	0.803	887
150	18.4	139	0.796	542
175	18.5	126	0.799	307
200	18.8	104	0.818	165
225	19.3	87	0.837	92

Impedancijski spektri dobiveni matematičkim usklađivanjem jako dobro se slažu s eksperimentalnim podacima. Prilikom matematičkog usklađivanja vrijednost χ^2 bila je manja od 3×10^{-4} , a relativna greška svakog od elemenata ekvivalentnog električnog kruga manja od 3 %.

Kapacitet elektrokemijskog dvosloja za leguru $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ određen je prema Brugovoj jednadžbi:^[11]

$$C_{dl} = Q \frac{1}{n} [R_{el}^{-1} + R_{ct}^{-1}]^{\frac{n-1}{n}}$$

Vrijednosti kapaciteta elektrokemijskog dvosloja određene iz impedancijskih odziva za svaku vrijednost prenapona prikazane su u tablici 4.3. Iz vrijednosti kapaciteta elektrokemijskog dvosloja, podrazumijevajući da idealna vrijednost kapaciteta elektrokemijskog dvosloja iznosi $20 \mu\text{F cm}^{-2}$, određen je faktor hrapavosti r za svaki potencijal i svaku elektrodu. Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 4.3.

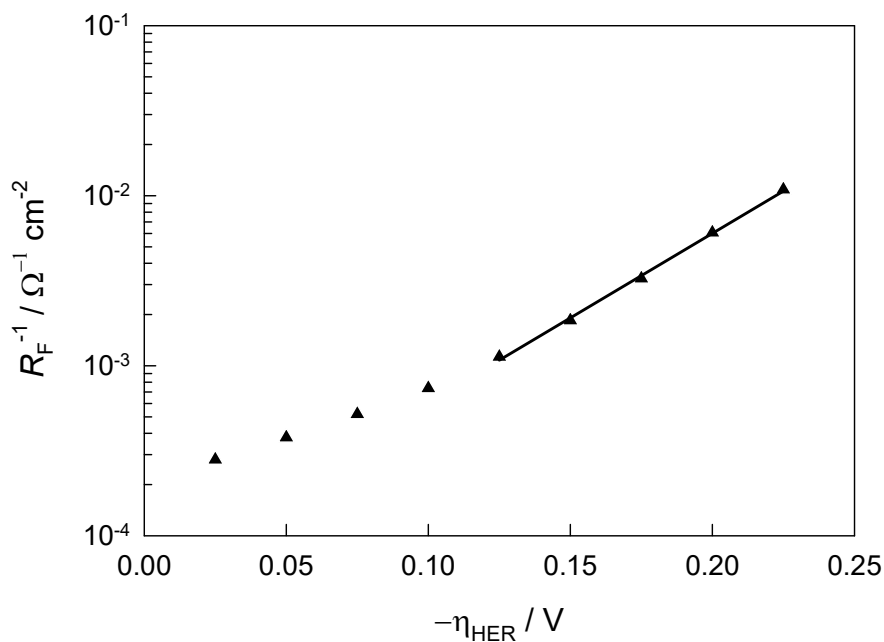
Tablica 4.3. Vrijednosti kapaciteta dvostrukog sloja C_{dl} i faktora hrapavosti r za leguru $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} NaOH u području razvijanja vodika.

$-\eta_{\text{HER}} / \text{mV}$	$C_{dl} \times 10^5 / \text{F cm}^{-2}$	r
18.0	5.80	2.9
18.2	4.94	2.5
18.2	4.49	2.2
18.2	4.19	2.1
18.3	3.98	2.0
18.3	3.78	1.9
18.4	3.57	1.8
18.5	3.27	1.6
18.8	2.91	1.5
19.3	2.43	1.2

R_{ct} je ukupni Faradayski otpor R_F radne elektrode za sve potencijala. Recipročna vrijednost Faradajskog otpora R_F povezana je s gustoćom struje pri odgovarajućem potencijalu za reakciju razvijanja vodika izrazom:

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

Na slici 4.4. prikazana je ovisnost recipročne vrijednosti Faradajske struje o prenaponu razvijanja vodika za leguru Ni₅₇Co₄₃ 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. Vrijednosti se nalaze u tablici 4.1.



Slika 4.4. Ovisnost recipročne vrijednosti Faradajskog otpora o prenaponu za reakciju razvijanja vodika za leguru Ni₅₇Co₄₃ u 0.5 mol dm⁻³ otopini NaOH.

5. ZAKLJUČCI

Korištenjem elektrokemijskih metoda cikličke voltametrije, linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitivano je elektrokemijsko ponašanje legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ u 0.5 mol dm^{-3} otopini NaOH te njeno elektrokatalitičko djelovanje za reakciju razvijanja vodika.

Metodom cikličke voltametrije ispitivano je elektrokemijsko ponašanje legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ od područja razvijanja vodika do područja razvijanja kisika kako bi se identificirala područja potencijala u kojima dolazi do nastajanja oksida/hidroksida. Dobiveni strujni maksimumi su pomoću literaturnih podataka za reverzibilne potencijale jasno identificirani.

Posebna pažnja posvećena je utvrđivanju elektrokatalitičke aktivnosti legure $\text{Ni}_{57}\text{Co}_{43}$ prema reakciji razvijanja vodika. Kvazipotenciostatskim i impedancijskim mjerenjima određeni su glavni kinetički parametri: nagib katodnog Tafelovog pravca b_k i gustoća struje izmjene j_0 .

Impedancijski podaci dobiveni u širokom području frekvencija na odabranim potencijalima u području razvijanja vodika modelirani su prema modificiranom Randlesovom električnom strujnom krugu. Za svaki potencijal određene su vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga. Pomoću Brugove jednadžbe izračunat je kapacitet elektrokemijskog dvosloja, a iz njega hrapavost elektrode.

Impedancijski rezultati pokazali su dobro slaganje s rezultatima dobivenim metodom linearne polarizacije. Dobiveni nagibi katodnih Tafelovih pravaca relativno blizu su vrijednosti od -118 mV dec^{-1} , što ukazuje da se reakcija razvijanja vodika odvija po mehanizmu Volmer-Heyrovski, te da reakcija Heyrovskog određuje brzinu ukupne reakcije.

6. LITERATURA

- [1] I. Filipović; S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, II. dio*, **1995.**, pp. 624., 1015.-1024., 1041.-1042.
- [2] U.S. Department of Energy, *Fuel Cells* < raspoloživo na: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>>
- [3] B. Shadidi; G. Najafi; T.Yusaf, *A review of Hydrogen as a Fuel in Internal Combustion Engines, Energies*, **2021.** ,6209.
- [4] Nickel Institute, *The life of Ni*, **2016.** <raspoloživo na: <https://nickelinstitute.org/media/1190/thelifeofni.pdf> >
- [5] A. Augustyn, *Nickel* <raspoloživo na: <https://www.britannica.com/science/nickel-chemical-element>>, **2019.**
- [6] A. J. Arvia, D. Posadas in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, (Ed. A. J. Bard) Marcel Dekker, Inc., **1976.**, pp. 211.-421.
- [7] F. Ciesielczyk; P. Bartczak, K. Wieszczycka, K. Siwinska-Stefanska, M. Nowacka, T. Jesionowski, *Adsorption of Ni(II) from model solutions using co-precipitated inorganic oxides*, **2013.**, str. 423.-434.
- [8] O. Pourret; M.P. Faucon, *Cobalt*, **2016.** < raspoloživo na: https://www.researchgate.net/publication/327252580_Cobalt >
- [9] Yasemin Yildiz, *General Aspects of the Cobalt Chemistry*, **2017.** < raspoloživo na: https://www.researchgate.net/publication/321640824_General_Aspects_of_the_Cobalt_Chemistry >
- [10] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, **1966.**, pp. 324.-325.
- [11] Z. Grubač, A. Sesar, *Electrocatalytic Activity of the Ni_{57.3}Co_{42.7} Alloy for the Hydrogen Evolution*, *Croat. Chem. Acta*, **2017.**, pp. 7.-35.