

Elektrokatalitička aktivnost Ni-Co slitine na reakciju razvijanja vodika

Sesar, Antonija

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:167:087028>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-09**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET

**ELEKTROKATALITIČKA AKTIVNOST Ni - Co SLITINE ZA
REAKCIJU RAZVIJANJA VODIKA**

ZAVRŠNI RAD

ANTONIJA SESAR
MATIČNI BROJ: 867

Split, rujan 2017.

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

**ELEKTROKATALITIČKA AKTIVNOST Ni - Co SLITINE ZA
REAKCIJU RAZVIJANJA VODIKA**

ZAVRŠNI RAD

ANTONIJA SESAR
MATIČNI BROJ: 867

Split, rujan 2017.

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

**ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF Ni - Co ALLOY FOR
HYDROGEN EVOLUTION REACTION**

BACHELOR THESIS

ANTONIJA SESAR

PARENT NUMBER: 867

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij Kemijсka tehnologija, smjer Kemijско inženjerstvo

Znanstveno područje: Primijenjena kemija
Znanstveno polje: Kemija
Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća 30.11.2016. godine.
Mentor: prof. dr. sc. Zoran Grubač

Elektrokatalitička aktivnost Ni - Co slitine za reakciju razvijanja vodika Antonija Sesar, 867

Sažetak:

Elektrokatalitička svojstva slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ te njenih osnovnih komponenti, polikristaličnog Ni i Co, su ispitivana za reakciju razvijanja vodika korištenjem metoda cikličke voltametrijе, linearne polarizacije i elektrokemijске impedancijske spektroskopije u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH pri temperaturi od $20 \text{ }^\circ\text{C}$. U kombinaciji s niklom je korišten kobalt zbog procjene njegovog učinka na intrinzičnu katalitičku aktivnost. Mjerenja cikličke voltametrijе su provedena u širokom rasponu potencijala od područja razvijanja vodika do područja razvijanja kisika kako bi dala uvid u opće elektrokemijско ponašanje ispitivanih elektroda. Pokazuju raspon potencijala u kojem se odvija formiranje i redukcija metalnih oksida/hidroksida. Kvazipotenciostatskim i impedancijskim mjerenjima su određeni osnovni kinetički parametri: gustoća struje izmjene i katodni nagib Tafelovih pravaca. Kao rezultat impedancijskih mjerenja dobiju se realne i imaginarnе komponente impedancije te faznog pomaka kao funkcije frekvencije. Eksperimentalni impedancijski spektri dobiveni u području ravnotežnog potencijala za reakciju razvijanja vodika su modelirani s ekvivalentnim električnim krugom. Dobiveni kinetički parametri uspoređeni su za sva tri materijala od kojih su građene elektrode. Elektrokatalitička svojstva slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ su se pokazala boljima s obzirom na elektrodu od polikristaličnog kobalta, dok su se svojstva nikla pokazala najboljima. Glavni reakcijski put na elektrodama se odvija po Volmer-Heyrovski mehanizmu gdje je reakcija elektrokemijске desorpcije vodika (Heyrovski) spori stupanj mehanizma.

Ključne riječi: reakcija razvijanja vodika, elektrokataliza, nikal, kobalt, slitina $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$

Rad sadrži: 54 stranice, 31 slika, 6 tablica, 0 priloga, 31 literaturna referenca.

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

- | | |
|----------------------------------|-------------|
| 1. dr. sc. Ivana Škugor Rončević | član |
| 2. prof. dr. sc. Senka Gudić | član |
| 3. prof. dr. sc. Zoran Grubač | član-mentor |

Datum obrane:

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

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 Tehnology, session no. 21., November, 30., 2016.
Mentor: Zoran Grubač, PhD, Proffesor

Electrocatalytic activity of Ni - Co alloy for hydrogen evolution reaction Antonija Sesar, 867

Abstract:

The hydrogen evolution reaction (HER) on Ni_{57.3}Co_{42.7} alloy and its main components, polycrystalline nickel, cobalt and was investigated using cyclic voltammetry, pseudo-steady-state linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods, in 1.0 mol dm⁻³ NaOH solution at 20 °C. Cobalt was combined with nickel to evaluate the effect of this metal on the intrinsic catalytic activity. Cyclic voltammetry measurements, performed in a wide potential range from hydrogen evolution to the oxygen evolution for each material, clearly show the potential range of formation and reduction metal oxides/hydroxides. Electrocatalytic activity of the investigated electrodes was derived from pseudo-steady-state linear polarization curves, Tafel plots and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Electrochemical impedance spectra obtained in potential range of hydrogen evolution are modeled with modified Randles electric equivalent circuit. Kinetic parameters determined from linear polarization measurements and electrochemical impedance measurements are compared for all three electrode materials. Ni_{57.3}Co_{42.7} catalyst show good electrocatalytic activity compared with pure Co. The main pathway for the HER at investigated electrode materials is Volmer-Heyrovski with Heyrovski as the rate determining step.

Keywords: Hydrogen evolution reaction, electrocatalysis, Ni, Co, Ni_{57.3}Co_{42.7} alloy

Thesis contains: 54 pages, 31 figures, 6 tables, 0 supplements, 31 references.

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ivana Škugor Rončević, PhD	member
2. Senka Gudić, 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 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Zorana Grubača, u razdoblju od veljače do srpnja 2017. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Zoranu Grubaču koji mi je pomogao u izradi ovog završnog rada i uvijek imao strpljenja i vremena za moje brojne upite.

Osobito se zahvaljujem svojoj obitelji koja me uvijek podržavala i bez koje ovo što sam do sada postigla ne bi bilo moguće.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti elektrode od polikristaliničnog nikla, kobalta i $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ slitine za elektrokemijska mjerenja.
2. Ispitati elektrokatalitičko djelovanje priređenih elektroda prema reakciji razvijanja vodika u otopini NaOH koncentracije 1.0 mol dm^{-3} metodama cikličke voltametrije, linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

SAŽETAK

Elektrokatalitička svojstva slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ te njenih osnovnih komponenti, nikla i kobalta, za reakciju razvijanja vodika u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH ispitivana su metodama cikličke voltametrije, linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Mjerenja cikličke voltametrije provedena u širokom rasponu potencijala od potencijala razvijanja vodika do potencijala razvijanja kisika daju uvid u opće elektrokemijsko ponašanje ispitivanih materijala. Kvazipotenciostatskim i impedancijskim mjerenjima određeni su osnovni kinetički parametri: gustoća struje izmjene i nagibi katodnih Tafelovih pravaca. Eksperimentalni impedancijski spektri dobiveni u području potencijala u kojem se zbiva reakcija razvijanja vodika modelirani su jednostavnim ekvivalentnim električnim krugom. Dobiveni kinetički parametri uspoređeni su za sva tri materijala. Elektrokatalitička svojstva slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ pokazala su se boljima s obzirom na elektrodu od polikristaličnog kobalta, ali lošija u odnosu na čisti nikal. Reakcija razvijanja vodika odvija se Volmer-Heyrovski mehanizmom, u kojem je reakcija elektrokemijske desorpcije vodika (Heyrovski) spori stupanj.

Ključne riječi: reakcija razvijanja vodika, elektrokataliza, nikal, kobalt, slitina $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$

SUMMARY

The hydrogen evolution reaction (HER) on $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ alloy and its main components, nickel and cobalt was investigated using cyclic voltammetry, pseudo-steady-state linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods, in 1.0 mol dm^{-3} NaOH solution at $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Cyclic voltammetry measurements, performed in a wide potential range from hydrogen evolution to the oxygen evolution for each material, clearly show the potential range of formation and reduction metal oxides/hydroxides. Electrocatalytic activity of the investigated electrodes was derived from pseudo-steady-state linear polarization curves, Tafel plots and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Electrochemical impedance spectra obtained in potential range of hydrogen evolution are modeled with modified Randles electric equivalent circuit. Kinetic parameters are compared for all three electrode materials. $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ catalyst show good electrocatalytic activity compared with pure Co but worse compared with pure Ni. The main pathway for the HER at investigated electrode materials is Volmer-Heyrovski with Heyrovski as the rate determining step.

Keywords: Hydrogen evolution reaction, electrocatalysis, Ni, Co, $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ alloy

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	3
1.1. Reakcija razvijanja vodika.....	3
1.1.1. Primjena vodika.....	6
1.2. Elektrokataliza.....	8
1.2. Opće karakteristike nikla i kobalta.....	10
1.3. Nikal.....	13
1.4. Kobalt.....	16
1.5. Tranzijentne elektrokemijske tehnike.....	19
1.5.1. Ciklička voltometrija.....	19
1.5.2. Linearna polarizacija.....	24
1.5.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	26
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	31
3. REZULTATI.....	32
3.1. Ciklička voltometrija.....	32
3.2. Linearna polarizacija.....	38
3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	39
4. RASPRAVA.....	42
4.1. Ciklička voltometrija.....	42
4.2. Linearna polarizacija.....	45
4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	46
5. ZAKLJUČCI.....	52
LITERATURA.....	53

UVOD

Reakcija razvijanja vodika je jedna od najčešćih reakcija koja se pojavljuje u elektrolizi, ili kao željena reakcija u slučaju elektrolize vode ili kao sporedna reakcija u procesima elektrodepozicije metala i mnogim katodnim sintezama. Elektroliza vode, iako je jako skupa, jako je važna zbog proizvodnje vodika. Za povećanje učinkovitosti ovog procesa potrebno je pronaći stabilan i vrlo učinkovit elektrokatalizator koji je jeftin.

Glavne karakteristike elektrode koja može biti razmatrana u slučaju elektrolize vode su velika aktivna površina, elektrokemijska stabilnost i visoka otpornost prema koroziji. Poznato je da su platinski metali odlični elektrokatalizatori za reakciju razvijanja vodika zbog svog niskog redukcijskog prenapona za H^+ ione i velike brzine njihove redukcije. Budući da su plemeniti metali skupi pokušava se naći prikladan elektrodni materijal koji bi imao jednako dobra elektrokatalizatorska svojstva. Visoka katalitička aktivnost i niska cijena čine nikal i niklove slitine najistaknutijima za istraživanja reakcije razvijanja vodika u lužnatom mediju.⁽¹⁾

Poznato je da se katalitička aktivnost čistog nikla za reakciju razvijanja vodika može poboljšati povećanjem aktivne površine različitim metodama ili kombiniranjem nikla s drugim čistim metalom u slitinu čime se dobiva slitina s optimalnim adsorpcijskim svojstvima površine. Elektrokatalitička aktivnost ovisi o jakosti adsorpcijske veze međuprodukata sa elektrodom površinom koja se prikazuje kao poznata „vulkanska krivulja“.⁽²⁾ Spajanjem dvaju metala sa krivulje može rezultirati poboljšanom katalitičkom aktivnošću. Intrinzična aktivnost nikla je poboljšana kombiniranjem nikla u slitine s metalima kao Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Mo, Ni-W.^(3,4,5)

Reakcija razvijanja vodika intenzivno je proučavana u posljednjih sto godina. Početkom 20-tog stoljeća primijećeno je da prenapon potreban za nastajanje plinovitog vodika jako varira s izborom katodnog materijala. Detaljnije eksperimentalne studije ukazale su na to da o izboru katodnog materijala ovise i vrijednosti Tafelovog nagiba, reda reakcije i gustoće struje izmjene. To ukazuje na višestupnjeviti mehanizam reakcije, a ideja o međuproduktu – adsorbiranom vodiku, rezultat je tih kinetičkih istraživanja, čije je postojanje kasnije i potvrđeno različitim metodama.

U ovom radu je istraživana elektrokatalitička aktivnost slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ za reakciju razvijanja vodika cikličkom voltametrijom, linearnom polarizacijom te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH pri temperaturi od $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobiveni rezultati su uspoređeni s rezultatima katalitičke aktivnosti čistih polikristaliničnih nikla i kobalta dobivenih pod istim eksperimentalnim uvjetima.

1. OPĆI DIO

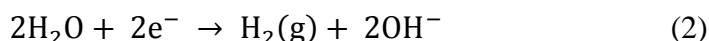
1.1. Reakcija razvijanja vodika

Redoks sustav H^+/H_2 zauzima središnje mjesto elektrokemijske termodinamike budući da je njegov standardni elektrodni potencijal dogovoreno uzet za nulti potencijal. Proučavanje reakcije izlučivanja vodika primarno je za razvoj suvremenih koncepcija elektrokemijske kinetike i tehnologije. Izlučivanje vodika je sporedna reakcija u procesima elektrodepozicije metala i mnogim katodnim sintezama.

Katodno izlučivanje vodika ispitivao je Tafel te je upravo na tom procesu ustanovio pojavu logaritamske ovisnosti struje i prenapona. Od tada se mehanizam katodnog izlučivanja vodika i čimbenici o kojima ovisi prenapon reakcije izlučivanja vodika intenzivno proučavaju. Razlog velikom interesu za istraživanje ovakvog mehanizma leži i u činjenici da se najveći dio elektrokemijskih reakcija odvija u vodenim otopinama, gdje je moguća katodna reakcija razvijanja vodika. Ukupna elektrodna reakcija u kiselom mediju može se prikazati kao:



dok se u neutralnom i lužnatom mediju iskazuje kao:

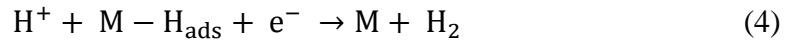


Polazna tvar za reakciju razvijanja vodika u kiseloj sredini je vodikov ion H^+ . Ukupna reakcija se tada odvija preko sljedećih reakcijskih stupnjeva:

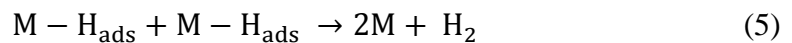
1. Prijenos H^+ iona iz vanjskog kompaktnog dijela elektrokemijskog dvosloja do granice faza
2. Izbijanje H^+ iona gdje su moguća dva slučaja:
 - Reakcija se odvija na mjestima elektrodne površine koja nisu zaposjednuta H-atomima uz stvaranje adsorbiranih vodikovih atoma (Volmerova reakcija ili reakcija izbijanja H^+ iona):



- Reakcija se odvija na mjestima aktivne površine koja su već zauzeta vodikovim atomima uz direktno stvaranje molekula vodika (reakcija Heyrovsky ili reakcija elektrokemijske desorpcije vodika):



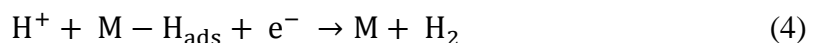
3. Rekombinacija dvaju adsorbiranih atoma vodika u molekulu vodika (Tafelova reakcija ili reakcija rekombinacije):



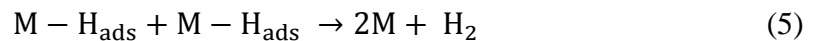
4. Desorpcija molekule vodika s elektrodne površine u otopinu
5. Transport molekula vodika iz reakcijskog sloja otopine:
 - difuzijom u unutrašnjost otopine
 - stvaranjem mjehurića plinovitog H_2

Elektrodna reakcija izlučivanja vodika se može odvijati preko dva glavna mehanizma:

1. Mehanizam Volmer - Heyrovsky

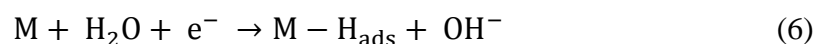


2. Mehanizam Volmer - Tafel

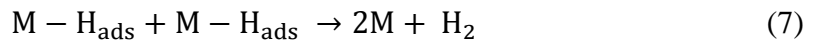


U oba navedena mehanizma, spori stupanj može biti prvi ili drugi korak.

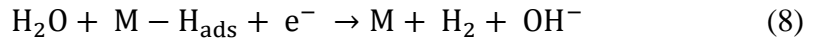
U lužnatim otopinama, zbog ograničene brzine disocijacije vode, reakcija izbivanja vodikovih iona i nastajanje vodikovih atoma odvija se sporo te je glavna reakcija izmjena elektrona s molekulama vode:



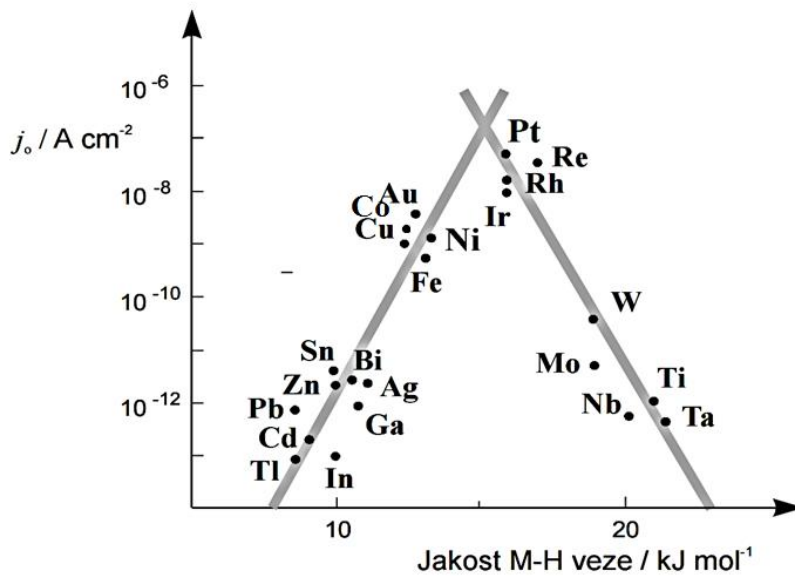
pri čemu sljedeći stupanj može biti Tafelova reakcija:



ili reakcija tipa Heyrovsky u kojoj reagiraju molekule vode:



Oba razmatrana mehanizma reakcije izlučivanja vodika zahtjevaju formiranje i kidanje M-H veze. Stoga se očekuje da će do najveće brzine razvijanja vodika doći na metalima platine, iridija i nikla gdje je veza između metala i vodikovog atoma srednje jakosti, a postoji značajna, ali ne i jednoslojna prekrivenost površine vodikom. Ova situacija je prikazana tzv. vulkanskom krivuljom s maksimumom na srednjim vrijednostima Gibbsove energije adsorpcije.



Slika 1.1. Gustoća struje izmjene za reakciju razvijanja vodika na različitim metalima kao funkcija Gibbsove energije adsorpcije vodika na metalu.

Platinski metali smatraju se odličnim elektrokatalizatorima za reakciju razvijanja vodika. Metali volfram, tantal, niobij, molibden i titanij zbog jake M-H veze stvaraju

stabilne hidride te se primjenjuju za skladištenje vodika. Živa, kadmij i olovo su klasični primjeri materijala s visokim prenaponom za vodik pa su zato idealni kao katodni materijali u slučajevima kada je izlučivanje vodika neželjena sporedna reakcija.⁽⁶⁾

1.1.1. Primjena vodika

Energetska kriza, sve manje količine fosilnih goriva i svijest o prekomjernom zagađenju okoliša potakli su veće investiranje i zanimaciju za istraživanjem obnovljivih i čistih izvora energije. Vodik je obnovljivo gorivo-može se proizvesti iz vode, a nakon uporabe se opet vraća u vodu što ga čini idealnim ekološkim predstavnikom čiste tehnologije.

Gorivni članak je elektrokemijski uređaj koji služi za pretvorbu kemijske energije, sadržane u nekom kemijskom elementu ili spoju, u istosmjernu električnu struju. Pod pretvorbom se podrazumijeva oksidacija goriva na anodi i redukcija kisika na katodi, dok korisna pretvorba označava dobivanje napona, neznatno manjeg od maksimalno mogućeg, uz razumno visoke gustoće struje. 1839. godine Grove je opazio da se dovođenjem vodika na jednu i kisika na drugu elektrodu može dobiti električna struja te tako otkrio princip rada gorivnih ćelija. Nakon njega, Ostwald je došao do zaključka da je termodinamički stupanj učinkovitosti gorivnih ćelija daleko veći od kemijskog izgaranja goriva. Tek 1932. godine se javljaju prva tehnički primjenjiva rješenja radom Bacona, a već sredinom 60-tih su gorivne ćelije tipa vodik-kisik korištene za napajanje svemirskih letjelica električnom energijom. Iako je na kraju ukupni stupanj djelotvornosti gorivnih ćelija bio manji od termodinamičkog (uglavnom zbog unutarnjega pada napona), ipak je ukupni stupanj djelotvornosti znatno viši nego u dosadašnjim procesima korištenima za dobivanje električne energije. Primjera radi, najviši postignuti stupanj učinkovitosti gorivnih ćelija iznosi 0.6, dok kod diesel-motora s unutarnjim izgaranjem on iznosi 0.42, Otto-motora 0.32, a nuklearne elektrane oko 0.3. Količina otpadne topline iz gorivnih članaka manja je nego iz konvencionalnih postrojenja, a produkti izgaranja ne sadrže štetne sastojke jer ako je gorivo vodik produkt izgaranja je voda. Zbog ovih činjenica, visoke djelotvornosti i malog

negativnog utjecaja na okolinu, uporaba gorivnih ćelija će svakako biti pogodna za korištenje u budućnosti. Već su se neki proizvođači automobila okušali u proizvodnji električnih automobila s gorivnim ćelijama kao što su General Motors, Toyota, Honda i Opel. Razvijaju se i prototipovi većih snaga za potrebe energetske tvrtke pa čak i za kućanstva.

U gorivnom ćlanku pri radnim uvjetima niti vodik kao gorivo trošeno na anodi niti kisik na katodi ne provode elektrone. Stoga moraju postojati elektrode koje su dobro elektronski vodljive, ali one same moraju proći minimalnu kemijsku promjenu. Površina elektrode mora katalizirati elektrokemijsku reakciju adsorbiranjem i disocijiranjem reaktanata te brzom desorpcijom produkata reakcije. Elektrode ne smiju korodirati u elektrolitu gorivnog ćlanka, trebaju biti ekološki prihvatljive i po mogućnosti niske nabavne cijene. Sve ove zahtjeve, izuzev posljednjeg, ispunjavaju jedino plemeniti metali, kao što su platina, paladij i rodij.⁽¹⁾ Kako su plemeniti metali skupi pokušava se naći prikladan elektrodni materijal koji bi imao jednako dobra elektrokatalizatorska svojstva. U tu svrhu su u ovom radu provedena istraživanja elektrodnih materijala od nikla, kobalta i slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ prema reakciji razvijanja vodika u otopini natrijeve lužine.

1.2. Elektrokataliza

Obzirom na prirodu elektrokemijskog procesa elektrokemijske reakcije se mogu podijeliti na reakcije s jednostavnim prijenosom elektrona i elektrokatalitičke reakcije. U reakcijama jednostavnog prijenosa naboja elektroda sudjeluje samo kao prijenosnik elektrona. Takve se reakcije odvijaju u vanjskom dijelu Helmholtzovog sloja bez čvrstih veza između elektrodne površine i elektroaktivnih vrsta. Elektrokatalitičke reakcije se odvijaju u unutarnjem dijelu Helmholtzova sloja preko adsorbiranih intermedijera koji čine čvrste veze s elektrodom. Razlika heterogene katalize i elektrokatalize je vidljiva prema izrazima za brzinu tih reakcija. Brzina reakcije heterogene katalize je definirana Arrheniusovim izrazom:

$$v = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

pri čemu v predstavlja brzinu reakcije, A produkt određenih konstanti i aktiviteta, E_a energiju aktivacije, R opću plinsku konstantu ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) i T apsolutnu vrijednost temperature. Brzina elektrokatalitičke reakcije, odnosno gustoća struje izmjene j_0 eksponencijalno ovisi o apsolutnoj vrijednosti reverzibilnog potencijala φ_r i prenapona η :

$$j_0 = C \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha z F \varphi_r}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \quad (10)$$

gdje je C produkt određenih konstanti i aktiviteta, α koeficijent prijenosa naboja, z broj izmijenjenih elektrona i F Faradayeva konstanta (96487 C mol^{-1}). Teško je predvidjeti koji će od elektrodnih materijala biti učinkovitiji za određenu elektrokemijsku reakciju te se zbog toga oni analiziraju. Cilj elektrokatalize je dobiti elektrodnu površinu na kojoj je moguće razvijanje visoke gustoće struje izmjene blizu ravnotežnog potencijala. Od dva elektrokatalizatora bolji će biti onaj koji daje veću struju na istom potencijalu, odnosno onaj koji ima manji Tafelov nagib, manji prenapon i veću gustoću struje izmjene. Poznato je nekoliko faktora koji određuju elektrokatalitičku aktivnost pojedinog materijala, ali adsorpcija igra odlučujuću ulogu. Brzine elektrokatalitičkih reakcija znatno se smanjuju adsorpcijom ionskih i molekulskih vrsta na površinu, koje uzrokuju inhibiciju formiranja glavnog međuprodukta. Najbolji katalizatori pokazuju srednju jakost čvrstoće veze između adsorbenta i elektrodne površine. Elektronska

struktura elektrokatalizatora je osnovni faktor koji određuje njegovu aktivnost. Elektrokatalizator mora imati nepopunjene orbitale i/ili elektrone odgovarajuće energije s kojima može formirati veze odgovarajuće čvrstoće. Prema svim navedenim uvjetima elektrokatalizatori su najčešće prijelazni metali ili njihovi oksidi.

Reakcija razvijanja vodika tipična je elektrokatalitička reakcija. Gustoća struje izmjene jako ovisi o izboru katode, a realna površina i sastav elektrolita znatno utječu na brzinu razvijanja vodika.⁽⁶⁾ Zbog svih navedenih uvjeta i razloga za reakciju razvijanja vodika u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH analizirane su elektrode od polikristaliničnog nikla, kobalta i njihove kombinacije u slitini $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$.

1.2. Opće karakteristike nikla i kobalta

Elementi 8., 9. i 10. skupine periodnog sustava su prijelazni metali podijeljeni na dva dijela zbog veće sličnosti elemenata prema horizontalnom slijedu. Jedan dio čini trijada željeza, a drugi platinski metali. Trijada željeza se nalazi u 4. periodi, a čine je željezo, kobalt i nikel. Fizikalna (tablica 1.1.) i kemijska (tablica 1.2.) svojstva kobalta i nikla su istaknuta i uspoređena zbog važnosti u obradi teme ovog rada.

Tablica 1.1. Fizikalna svojstva elemenata Co i Ni

Element	Co	Ni
Redni broj	27	28
Metalni radijus/nm	0.125	0.125
Ionski radijus/nm		
M ²⁺	0.082	0.078
M ³⁺	0.064	0.062
Kristalna struktura	Heksagonska gusta slagalina	Plošno centrirana kocka
Talište/°C	1495	1453
Vrelište/°C	2870	2732
Gustoća/g cm ⁻³	8.9	8.9

Tablica 1.2. Kemijska svojstva elemenata Co i Ni

Element	Co	Ni
Energija ionizacije/eV		
E_1	7.86	7.64
E_2	17.06	18.17
E_3	33.50	35.17
Koeficijent elektronegativnosti	1.8	1.8
Standardni redoks potencijal		
E^θ/V		
M^{2+}/M	-0.28	-0.26
M^{3+}/M^{2+}	+1.92	-

Metalni radijusi Co i Ni su jednaki, ali kod ionskih nailazimo na vrijednosti koje su u skladu s velikom osjetljivošću 3d-orbitala na porast naboja jezgre te su ionski radijusi Ni iona manji nego kod Co. Talište Ni je malo niže nego kod Co na što utječe razlika u kristalnim strukturama metala. Posljedica pada prve enegrije ionizacije između Co i Ni je razlika ionizacijskih procesa. Prva energija ionizacije kod Co znači prijelaz $3d^7 4s^2 \rightarrow 3d^8$, a kod Ni $3d^8 4s^2 \rightarrow 3d^9$. Co^+ i Ni^+ ioni teže popunjavanju d-orbitalu budući da je već razbijena stabilna konfiguracija $4s^2$. Konfiguracija Co^+ iona $3d^8$ je nešto stabilnija od konfiguracije $3d^7 4s^2$, da bi kod Ni^+ iona ta razlika u korist konfiguracije $3d^9$ postala sasvim izrazita. Druga i treća vrijednost energija ionizacije pokazuje porast. Standardni redoks – potencijali za reakciju:



imaju negativne vrijednosti kod oba metala što znači da se otapaju u razrijeđenim kiselinama bez oksidacijskog djelovanja uz oslobađanje vodika. Odgovarajući redoks-potencijali za reakciju:



pokazuju da je Co^{3+} ion vrlo jako oksidacijsko sredstvo koje može oksidirati kisik iz vode. Kod nikla odgovarajući potencijal nije naveden jer su spojevi nikla sa stupnjem oksidacije većim od +2 često sastavljeni od mješavine različitih stupnjeva oksidacije te

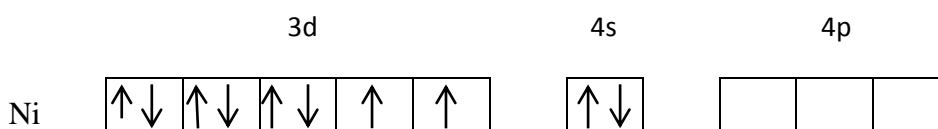
o tome postoje različita mišljenja. Inače bi Ni^{3+} ion morao biti jače oksidacijsko sredstvo od Co^{3+} iona jer je s porastom naboja jezgre sve teže oduzeti jedan d-elektron.

Osim navedenih svojstava, Co i Ni uz Fe, pokazuju feromagnetizam. Takva osobina atoma karakterizira sve one elemente s nesparenim elektronima, ali jedino oni pokazuju takvu vrstu magnetizma pri sobnoj temperaturi u kojem magnetizam ostaje i kad magnetno polje prestane djelovati. Kada se ovi metali stave u magnetno polje, rezultirajući magnetski momenti pojedinih polja usmjeravaju se u jednom smjeru, što dovodi do jakog magnetskog efekta. Uklanjanjem vanjskog magnetnog polja, magnetski momenti pojedinih područja ostaju istosmjerno orijentirani sve dok se ta orijentacija ne poremeti.⁽⁷⁾

1.3. Nikal

Nikal (šved. nickel skraćeno od kopparnickel; njem. Kupfernickerl što znači bakreni zloduh) se u prirodi najčešće javlja u obliku silikata kao garnierit $(\text{Ni, Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, ali se danas najveći dio svjetske proizvodnje dobiva iz sulfidnih ruda kao pentlandit $(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$. Prvi put ga je 1751. godine izolirao švedski mineralog Axel Fredrick Cronstedt. Nikal ima 14 izotopa čije se atomske mase nalaze između 53 i 67, a od kojih je postojano 5 (58, 60, 61, 62, 64).⁽⁸⁾

Elektronska konfiguracija atoma nikla je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$, a u shematskom prikazu izgleda ovako:



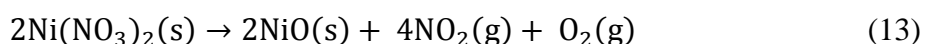
Nikal je srebrnkastobijel, žilav, teško taljiv metal koji se može polirati do visokog sjaja te kovati, valjati i izvlačiti u žice. Metal je odlične toplinske i električne provodnosti. Pri sobnoj temperaturi je feromagnetičan i to svojstvo zadržava do 340 °C. Prilično je otporan prema koroziji u mnogim sredinama što je vidljivo na slici 1.3.1. Otporan je i prema vodi, ali s vodenom parom kod crvenog žara daje niklov(II) oksid i vodik. Na sobnoj temperaturi tamni na zraku vrlo sporo, ali jakim zagrijavanjem daje niklov(II) oksid. Vrlo je otporan prema lužinama sve do temperatura od 500 °C zbog toga što ga one pasiviraju stvaranjem $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Lužnate otopine nagrizaју nikal stvaranjem $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$. Pri vrlo visokim potencijalima Ni^{2+} , $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{NiO}$ i $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ transformiraju se u β ili γ fazu.⁽⁹⁾ U kiselinama koje nemaju oksidacijskog djelovanja otapa se vrlo sporo, dok se u razrijeđenim oksidirajućim kiselinama otapa vrlo brzo. Koncentrirana dušična kiselina pasivira nikal, ali duljim djelovanjem ipak dolazi do polaganog otapanja.

Najveći dio čistog nikla upotrebljava se za izradu različitih slitina. Najvažniji među legurama je nehrđajući čelik za koji se i troši najviše nikla, a odlikuje se velikom korozijskom otpornošću i čvrstoćom. Slitine nikla sa željezom služe u izradi magneti, a slitine nikla s bakrom u izradi kovanog novca. Dodatkom nikla mjedi dobivaju se lako

obradive slitine lijepog izgleda (tzv. novo srebro), dok se njegovim dodatkom zlatu dobiva bijelo zlato od kojeg se izrađuje nakit.

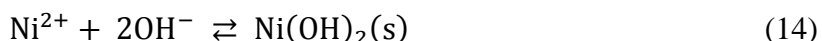
Najvažniji spojevi nikla pripadaju stupnju oksidacije +2, dok su spojevi stupnja oksidacije +3 malobrojni i prilično nestabilni. Posebno će biti istaknuti niklovi oksidi i hidroksidi koji će se spominjati nadalje u radu.

Hidratizirane soli nikla(II) uglavnom su zelene boje, a njihove vodene otopine su uvijek zelene. Niklov(II) oksid, NiO, možemo dobiti zagrijavanjem nikla u kisiku, ali oksid dobiven na ovakav način često nema stehiometrijski sastav. Čisti crni niklov(II) oksid možemo dobiti zagrijavanjem hidroksida, karbonata ili nitrata:

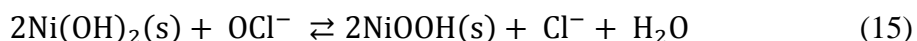


Zagrijavanje hidroksida i karbonata moramo vršiti bez prisutnosti zraka jer je inače dobiveni niklov(II) oksid onečišćen oksidom višeg stupnja oksidacije.

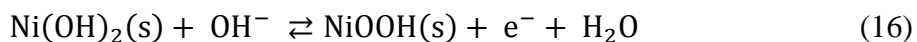
Dodatkom lužine otopini koja sadrži Ni^{2+} ion taloži se zeleni niklov(II) hidroksid:



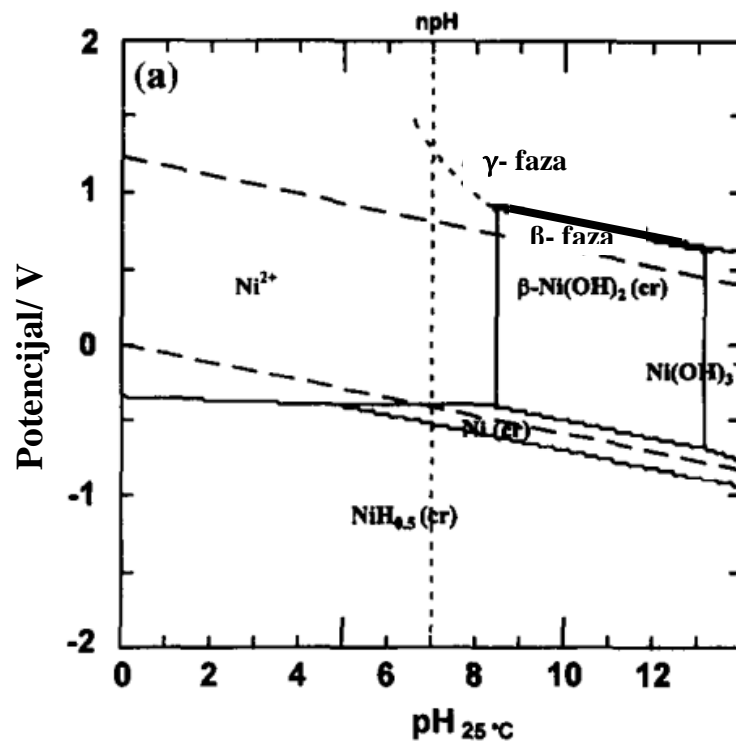
Hidroksid ima isključivo bazična svojstva i otapa se u kiselinama dajući različite Ni(II) soli. Oksidacijom niklovog (II) hidroksida bromom ili hipokloritom u lužnatom mediju nastaje crni hidratizirani niklov(III) oksid monohidrat NiOOH ili $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



Reakcija se može provesti i anodnom oksidacijom:



Reakcija je idealizirana i hidratacija dobivenog spoja veća je nego što odgovara oksidu $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a odnos kisik : nikal je veći od 3 : 2.⁽⁷⁾

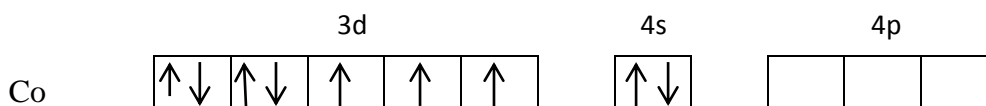


Slika 1.3.1. Pourbaixov dijagram za nikel.

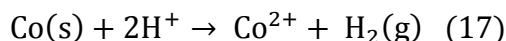
1.4. Kobalt

Kobalt (njem. Kobold predstavlja rudnički duh koji krađe srebrnu rudu i na njezino mjesto, prema praznovjerju, stavlja bezvrijednu) se u Zemljinoj kori nalazi samo oko 0.001 %. Javlja se u obliku arsenida i sulfida kao kobaltit CoAs_2 * CoS_2 i smaltit CoS_2 uz rude bakra i nikla. 1735. godine ga je otkrio Georg Brandt švedski kemičar i mineralog. Poznato je 28 izotopa Co atomske mase između 47 i 75, gdje je prirodni kobalt građen od 100 % Co atomske mase 59.⁽⁸⁾

Elektronska konfiguracija atoma kobalta je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$, a u shematskom prikazu izgleda ovako:



Kobalt je sjajan, plavkastobijel, vrlo tvrd metal koji je feromagnetičan sve do 115 °C. Njegova reaktivnost prikazana je Pourbaixovim dijagramom na slici 1.4.1. Zbog negativnog standardnog redoks - potencijala kobalt se otapa u kiselinama:



Otapanje je lakše u kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje. S koncentriranom dušičnom kiselinom prelazi u pasivno stanje. Ne reagira s lužinama. Kompaktni oblik kobalta je stabilan na zraku do 300 °C nakon čega počinje oksidirati.

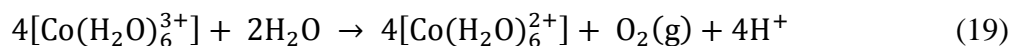
Najviše se upotrebljava za proizvodnju slitina, a manje količine kobalta troše se za dobivanje spojeva kobalta, bojenje stakla i za antikorozijske prevlake i neke druge specifične namjene. Jedna od tih je korištenje radioaktivnog izotopa Co relativne atomske mase 60, s vremenom poluraspada 5.27 godina, u medicinskoj radioterapiji te kod ispitivanja materijala kao izvor prodornog γ -zračenja.

Kobalt postoji u obliku spojeva s oksidacijskim stupnjevima +1, +2, +3, +4, ali najveći dio spojeva pripada stupnjevima oksidacije +2 i +3. Vodene otopine soli kobalta(II) su ružičasto obojene ukoliko sadrže heksaakvakobaltov(II) ion $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

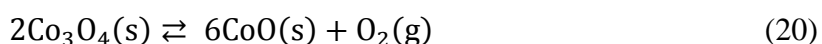
Standardni elektrodni potencijal sustava:



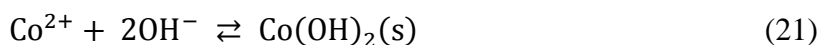
Pa može lako oksidirati kisik iz vode:



Kobaltov(II) oksid CoO možemo dobiti zagrijavanjem kobalta na zraku ili zagrijavanjem njegovih viših oksida pri visokoj temperaturi (900 °C).

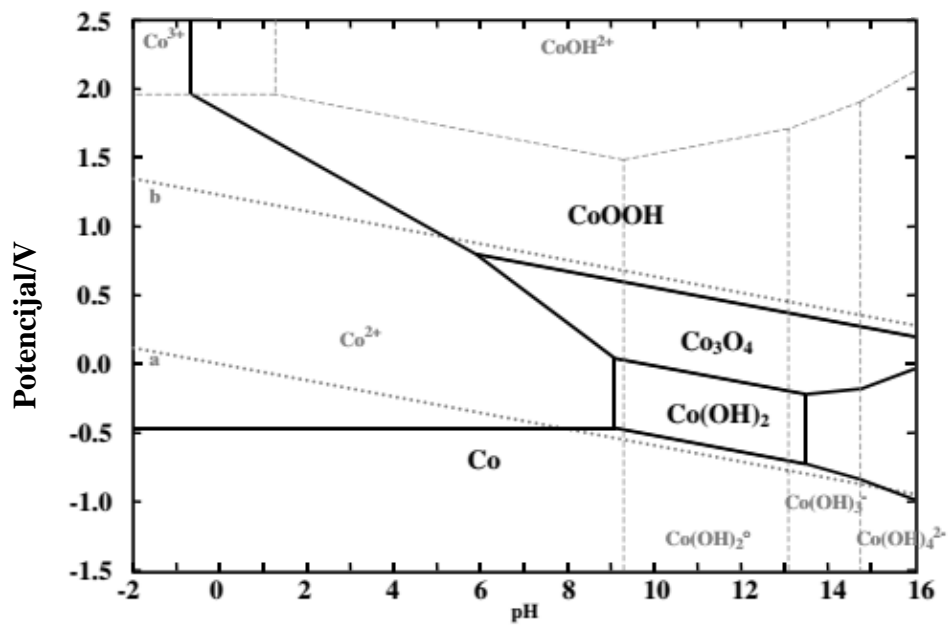


Zagrijavanjem kobaltovog(II) oksida s kisikom pri 100 °C nastaje Co₃O₄, ali daljnjim zagrijavanjem oksidacija ne ide do Co₂O₃. Dodatkom alkalijskih hidroksida otopini koja sadrži Co²⁺ ione taloži se kobaltov(II) hidroksid Co(OH)₂:



Istaloženi hidroksid može biti modre ili ružičaste boje, ovisno o veličini čestica (čestice modre boje su manje). Modri hidroksid je manje stabilan od ružičastoga te stajanjem ili zagrijavanjem prelazi u ružičastu boju. Duljim stajanjem na zraku kobaltov(II) hidroksid polako se oksidira u hidratizirani smeđi ili crni CoOOH (ili Co₂O₃ * H₂O). Mnogo brže možemo tu oksidaciju izvršiti hipokloritnim ionom u alkalnom mediju⁽⁷⁾:





Slika 1.4.1. Pourbaixov dijagram za kobalt.

1.5. Tranzijentne elektrokemijske tehnike

Tranzijentne elektrokemijske tehnike se osnivaju na pobudi sustava naponom ili strujom i praćenjem odziva sustava. Dije se na⁽¹¹⁾:

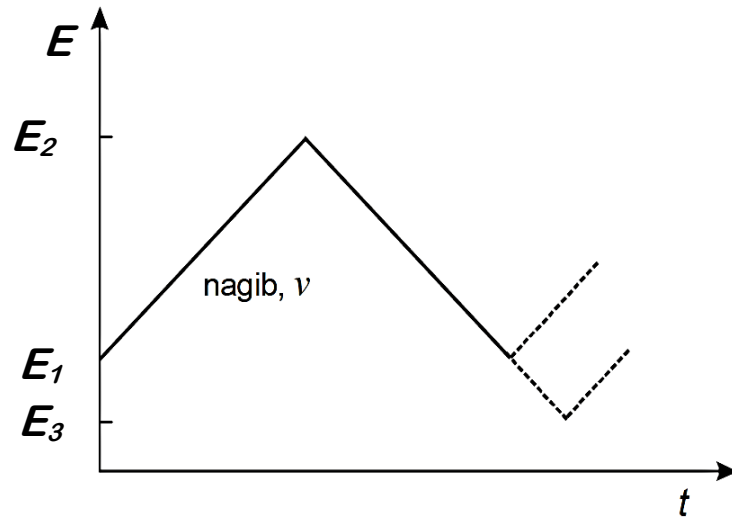
1. elektrokemijske tehnike s upravljanjem potencijala elektrode gdje spadaju:
 - ciklička voltometrija
 - kronoamperometrija
 - elektrokemijska impedancijska spektroskopija
 - kronokulometrija
2. elektrokemijske tehnike s kontroliranom strujom
 - kronopotencijometrija

U eksperimentalnom radu su korištene metode cikličke voltetrije, kronoamperetrije s linearnom promjenom potencijala (linearna polarizacija) i elektrokemijska impedancijska spektroskopija čija su načela objašnjena u ovom radu.

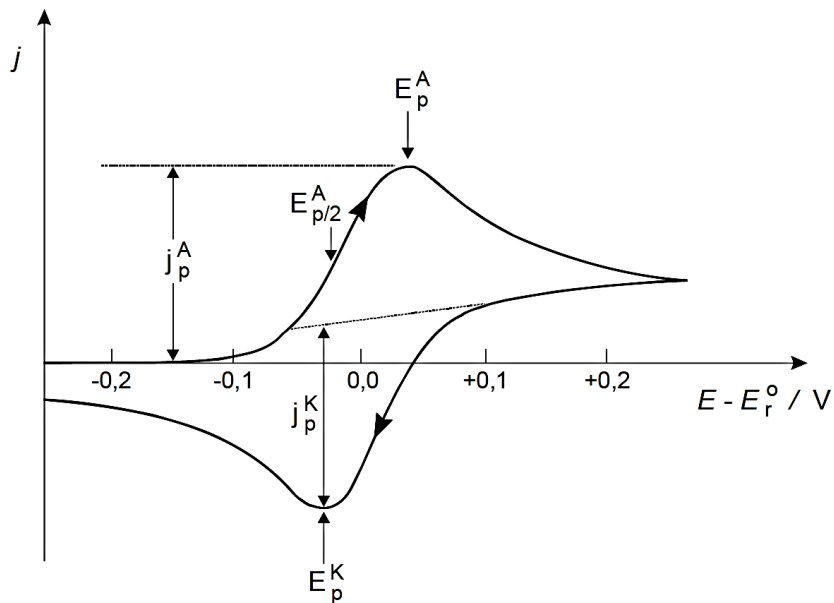
1.5.1. Ciklička voltometrija

Ciklička voltometrija je elektrokemijska tehnika u kojoj se eksperimenti mogu provesti za samo nekoliko minuta, a podaci se prikazuju u obliku koji dopušta brzu i kvalitativnu interpretaciju bez detaljnih računanja. Metoda je posebno pogodna za istraživanje mehanizma i kinetike slijednih homogenih kemijskih reakcija. Danas je postalo moguće istraživati vrlo složene kemijske procese te međusobno razlikovati moguće reakcijske mehanizme. Ciklički voltamogrami su grafički prikaz signala odziva voltetrije. Prikladni su za kvantitativnu analizu i određivanje kinetičkih parametara, premda je teško u nekim slučajevima zaobići eksperimentalne probleme kao što su interferencija sa strujom nabijanja dvosloja pri istraživanju formiranja novih faza. Stoga su metode skokovite promjene potencijala prikladnije za rješavanje tog problema. Krivulja pobude $E-t$ prikazana je na slici 1.5.1.1. te odgovarajući odziv na slici 1.5.1.2. Potencijal se mijenja linearno unutar područja potencijala u kojem se odvija reakcija na elektrodi, nakon čega se mijenja smjer promjene potencijala te se

određuje jesu li produkt elektronskog prijelaza ili reakcijski međuprodukt stabilni odnosno je li završni produkt elektroaktivan.



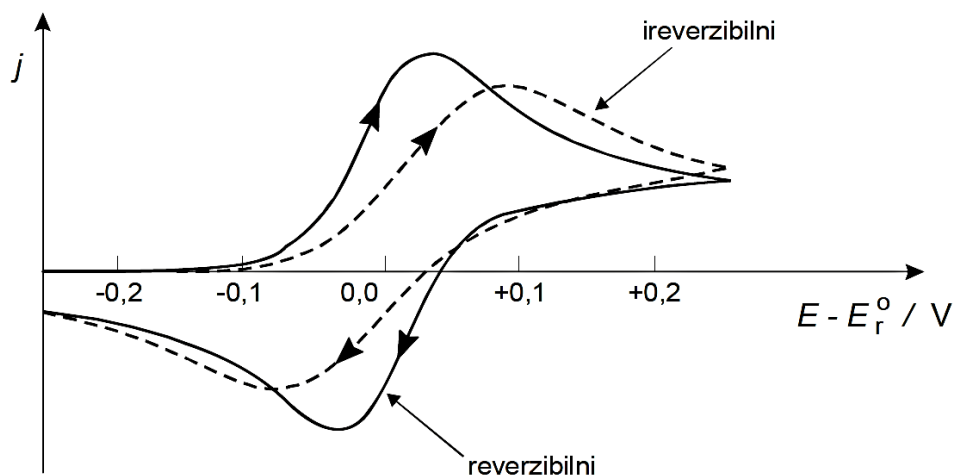
Slika 1.5.1.1. Potencijal-vrijeme pobuda cikličke voltametrije.



Slika 1.5.1.2. Signal odziva u cikličkoj voltametriji za jednostavnu, reverzibilnu reakciju.

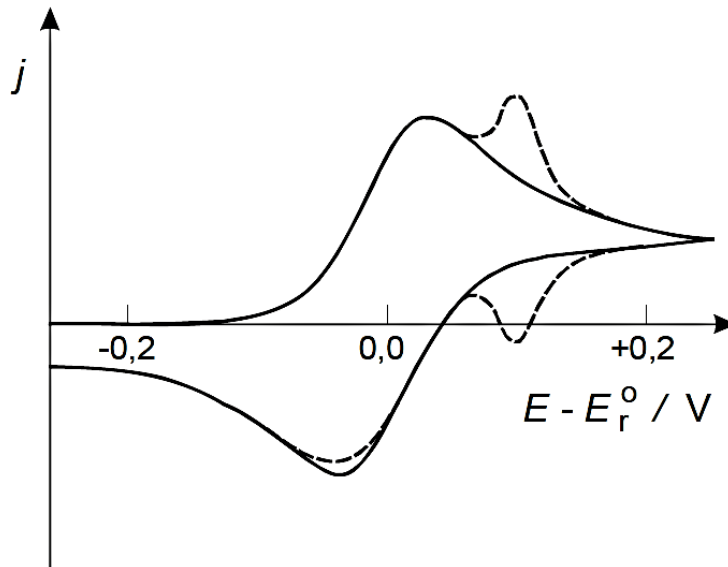
Ekperimentalne varijable specifične za cikličku voltametriju su granice potencijala (E_1, E_2, E_3), smjer promjene potencijala i brzina promjene potencijala, v . Granice potencijala definiraju dopuštene elektrodne reakcije. Obično eksperiment počinje na potencijalu gdje nema elektrodne reakcije ($j = 0$) i zatim se pomiče prema pozitivnijim vrijednostima za proučavanje reakcije oksidacije i prema negativnijim za proučavanje reakcije redukcije. U voltametrijskom odzivu vidi se da krivulja ima izraženi strujni vrh i da se gustoća struje povećava s porastom brzine promjene potencijala do određene vrijednosti. Maksimum gustoće struje za reverzibilni proces ne određuje se prema nultoj točki za struju već se određuje prema vrijednosti struje stacionarnog stanja za početnu reakciju, kao što je prikazano na slici 1.5.1.2. Kako se potencijal mijenja prema pozitivnijim vrijednostima kroz područje potencijala u kojem se odvija reakcija $R \rightarrow O + ze^-$ površinska koncentracija R se smanjuje. Taj proces će se nastaviti sve dok površinska koncentracija ne postane 0 (reakcija postaje kontrolirana difuzijom) i ostane nula pri pozitivnijim potencijalima. U cikličkoj voltametriji bilježi se također $j - E$ odziv u povratnom dijelu ciklusa. Blizu ravnotežnog potencijala E_r za O/R redoks-par omjer R i O na površini morat će se naglo promijeniti, što se može postići samo povratnim elektronskim prijelazom $O + ze^- \rightarrow R$, koji će se događati na elektrodi. Stoga će struja u povratnom dijelu ciklusa promijeniti predznak. Katodna će struja proći kroz svoj maksimum, jer se eksperiment odvija pod uvjetima nestacionarne difuzije. Osjetljivost strujnog odziva na stupnjeve u elektrodnim reakcijama kao što su izmjena naboja, transport mase, adsorpcija i stvaranje nove faze na površini elektrode, otvara veliki potencijal cikličkoj voltametriji za dijagnostiku elektrodnog procesa i za određivanje njegovog mehanizma.

Reakcije sporog elektronskog prijelaza moraju se potaknuti narinutim prenaponom. Tada se strujni vrh za oksidacijski proces pomiče prema pozitivnijim potencijalima, a za redukciju prema negativnijim vrijednostima potencijala. Razmak između vrhova se povećava i postaje veći od onog za reverzibilni proces. Oblici strujnih vrhova postati će razvučeniji, jer se prenapon povećava s povećanjem gustoće struje. Slika 1.5.1.3. uspoređuje strujne vrhove cikličkih voltamograma za reverzibilni i ireverzibilni proces.



Slika 1.5.1.3. Usporedba cikličkih voltamograma za reverzibilni i ireverzibilni proces redoks para pri jednakim uvjetima.

Ciklička voltometrija upotrebljava se i za analiziranje adsorbiranih tvari na površini elektrode. U slučaju da su reaktant ili produkt površinski aktivne tvari može doći do adsorpcije na elektrodnu površinu. Ako adsorpcija ne uzrokuje formiranje dodatnog strujnog vrha radi se o slaboj adsorpciji. Tada u slučaju adsorpcije reaktanta dolazi do značajnijeg povećanja strujnog vrha u polaznoj grani voltamograma, a u slučaju adsorpcije produkta do značajnijeg povećanja strujnog vrha u povratnom dijelu voltamograma. Pojava dodatnih strujnih vrhova na voltamogramu znači da se radi o jakoj adsorpciji. U slučaju jake adsorpcije reaktanta dolazi do pojave strujnog vrha koji slijedi nakon normalnog (difuzijskog), a u slučaju adsorpcije produkata dolazi do pojave strujnog vrha prije difuzijskog strujnog vrha.

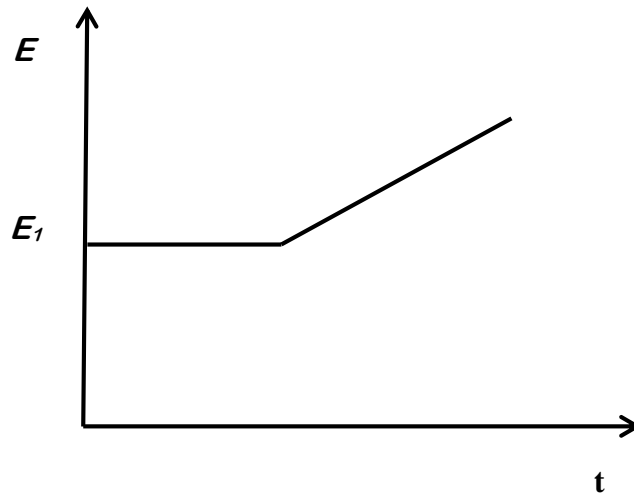


Slika 1.5.1.4. Teorijski ciklički voltamogrami kada su reaktant i produkt jako adsorbirani.

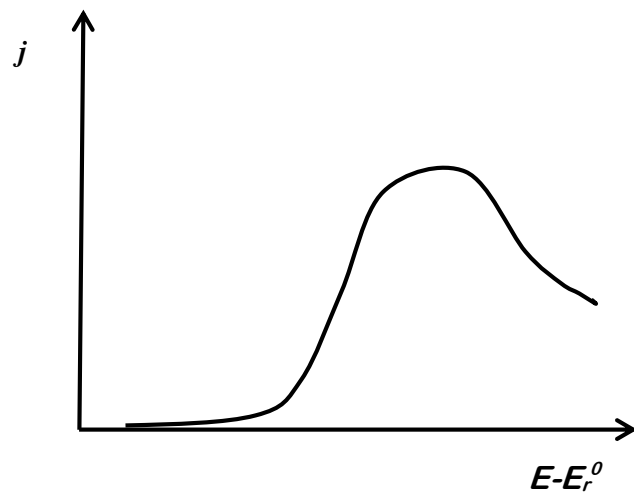
Visina strujnog odziva u cikličkoj voltametriji ovisi o koncentraciji oksidansa (O) u otopini, broju izmijenjenih elektrona po čestici (z), površini radne elektrode, koncentracijskom gradijentu uz površinu elektrode, koncentraciji oksidansa kod polazne promjene i reducensa (R) kod povratne promjene potencijala. Koncentracijski gradijent elektroaktivnih vrsta uz elektrodnu površinu ovisi o difuzijskom koeficijentu (D_0 i D_R) i brzini promjene potencijala signala pobude (v).

1.5.2. Linearna polarizacija

Linearna polarizacija (kronoamperometrija s linearnom promjenom potencijala) je metoda ispitivanja istosmjernom strujom kojom se određuje polarizacijski otpor ispitivanom uzorku. Elektroda se pobuđuje linearno rastućim naponom, a kao odziv se prati ovisnost struje o narinutom naponu.



Slika 1.5.2.1. Signal pobude linearne polarizacije.



Slika 1.5.2.2. Signal odziva linearne polarizacije.

Mjerenjem struje u ovisnosti o potencijalu koji se vrlo sporo mijenja u vremenu (kvazipotenciostatski uvjeti) u području potencijala u blizini ravnotežnog potencijala elektrokemijske reakcije dobivaju se osnovni kinetički podaci. Rezultirajuća struja se prikazuje u logaritamskoj skali. Ravnotežna struja se određuje iz Tafelovog dijagrama potencijal – struja ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje do ravnotežnog potencijala. Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler - Volmerovoj jednadžbi, osnovnoj jednadžbi kemijske kinetike ($j = j_a - j_k$):

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{R^*T} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{R^*T} \right] \right\} \quad (23)$$

Povećanjem prenapona, reakcija redukcije se smanjuje, a povećava se reakcija oksidacije. Kada je prenapon dovoljno negativan, zanemaruje se struja oksidacije, odnosno u jednadžbi (23) nestaje prvi član, a Butler – Volmerova jednadžba se svodi na sljedeći oblik :

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{R^*T} \right] \right\} \quad (24)$$

Kada se ova jednadžba logaritmiri i preuredi izgleda ovako:

$$\eta = \frac{-2.303R^*T}{\alpha zF} \log j_0 - \frac{2.303R^*T}{\alpha zF} \log j_k \quad (25)$$

Ova jednadžba je Tafelova jednadžba koja se pojednostavljeno može zapisati kao:

$$\eta = a + b_c \log j_k \quad (26)$$

gdje je a Tafelov odsječak, a b_c Tafelov nagib. Linearna veza prenapona η i logaritma gustoće struje određena je Tafelovim nagibom b_c i gustoćom struje izmjene j_0 .

Na potencijalu pozitivnijem od formalnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste protječe samo osnovna struja. Pomicanjem potencijala u negativnom smjeru u blizini formalnog potencijala brzina redukcije znatno poraste te se na voltamogramu uočava uzlazni dio krivulje odziva. Uz površinu radne elektrode opada koncentracija oksidansa (O), stvara se koncentracijski gradijent i dolazi do difuzije čestica oksidansa iz otopine prema površini elektrode. Za to vrijeme, na površini elektrode se taloži reducirani oblik elektroaktivne tvari (R) koji se kreće u suprotnom smjeru od oksidansa (s površine elektrode u otopinu). Kada struja odziva dosegne maksimalnu vrijednost, događa se trenutačna redukcija svih čestica oksidansa

koji se nalaze na površini elektrode te je koncentracija oksidansa na površini elektrode jednaka nuli. Što se više iscrpljuje oksidans iz otopine do površine elektrode tako opada brzina difuzije i struja odziva.⁽¹⁾

1.5.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Pri proučavanju elektrokemijskih sustava, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) može dati točne kinetičke i mehanističke podatke upotrebom različitih tehnika i izlaznih veličina. Iz tog razloga, postala je moćna tehnika u proučavanjima korozije, poluvodiča, baterija, elektrokatalize i elektroplatiranja. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija se temelji na teoriji izmjeničnih struja koja opisuje odziv kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. U teoriji istosmjerne struje otpor je definiran Ohmovim zakonom:

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

gdje je E potencijal (V), I – struja (A) i R otpor (Ω). Upotrebom Ohmovog zakona može se, uz pobudni potencijal i izmjerenu struju izračunati otpor. Za razliku od istosmjerne struje, gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjenične struje je ona različita od nule te se analogno prikazuje kao:

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

Iz prethodnih jednadžbi se može primijetiti da je impedancija ekvivalentna otporu izmjenične struje. Kod vektorske analize, uobičajeno je komponente izmjenične struje prikazivati kao kompleksne brojeve, odnosno impedancija se može prikazati kao zbroj realne i imaginarne komponente. U tom slučaju, komponenta vektora s x -osi predstavljena je realnim brojem, a komponenta vektora s y -osi množi se imaginarnom jedinicom, j .

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E'' j}{I' + I'' j} \quad (29)$$

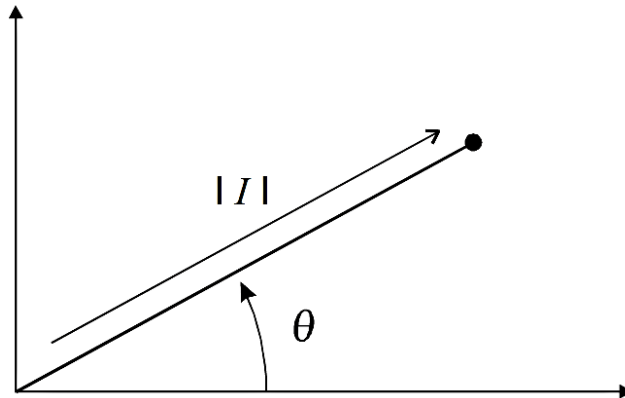
$$Z = Z' + Z'' i \quad (30)$$

Prema slikama 1.5.3.1. i 1.5.3.2. apsolutna vrijednost impedancije, odnosno radijus vektora je:

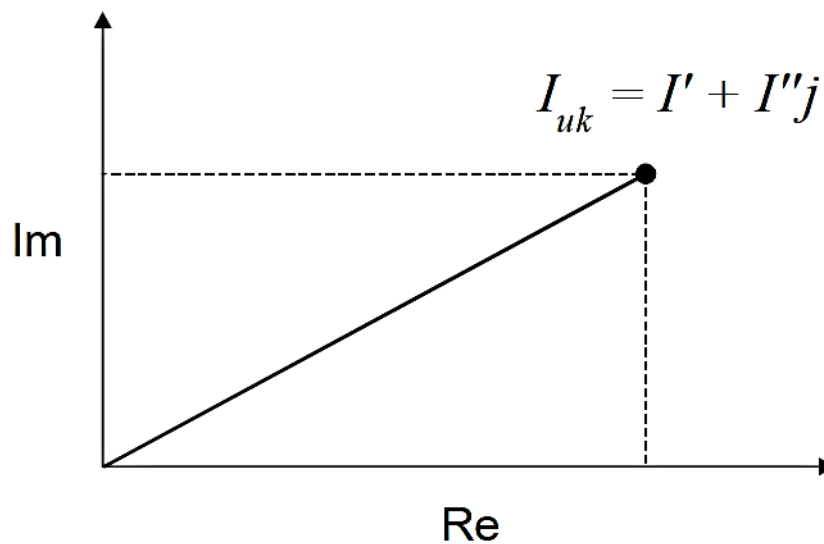
$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (31)$$

i fazni kut je:

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{Z'}{Z''} \quad (32)$$

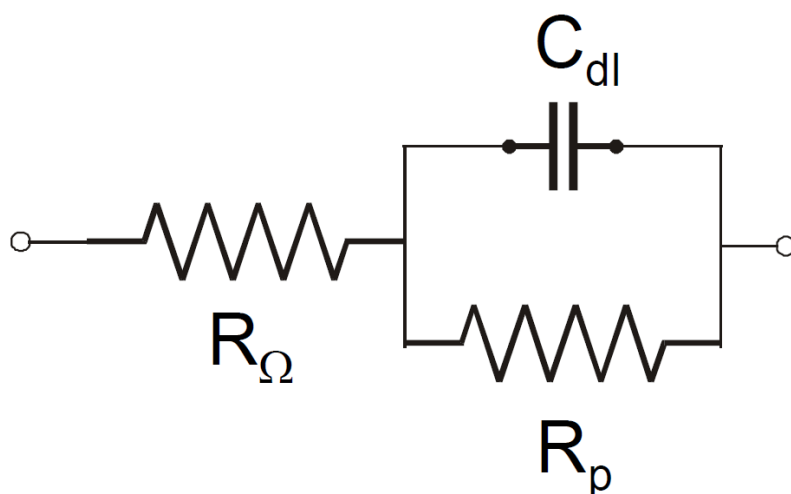


Slika 1.5.3.1. Vektor opisan fazni kutom θ i apsolutnom vrijednosti struje.



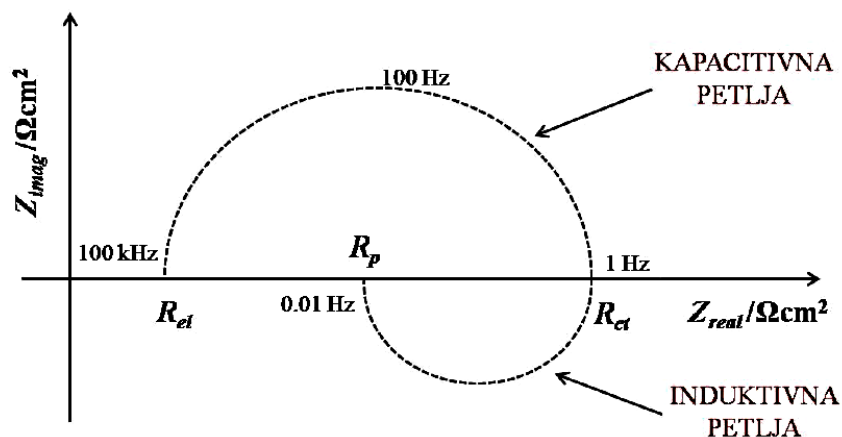
Slika 1.5.3.2. Vektor opisan realnim i imaginarnim koordinatama.

Osnovna teorijska prednost EIS-a je da omogućava korištenje čistog elektroničkog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava (ćelije). Međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, tipičan je analog električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Prednost te analogije može se iskoristiti upotrebom teorije *ac* kruga za karakteriziranje elektrokemijskog sustava u smislu njegova ekvivalentnog električnog kruga. Na slici 1.5.3.3. je prikazana shema ekvivalentnog kruga jednostavne elektrokemijske ćelije (Randlesov strujni krug).



Slika 1.5.3.3. Električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije.

Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije temelji se na mjerenju impedancija u širokom spektru frekvencija, tj. sinusoidalni signal je najčešće od 0.01 Hz do 100 kHz. Nakon završenog eksperimenta podaci se mogu prikazati u različitim oblicima. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije Z_{imag} o realnoj komponenti impedancije Z_{real} za svaku frekvenciju pobude. Na slici 1.5.3.4. je prikazan Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav. Dijagram se sastoji od kapacitivne i induktivne petlje. Pri najvišim frekvencijama dominira otpor elektrolita R_{el} , pri srednjim otpor prijenosu naboja R_{ct} , a pri najnižim polarizacijski otpor R_p .

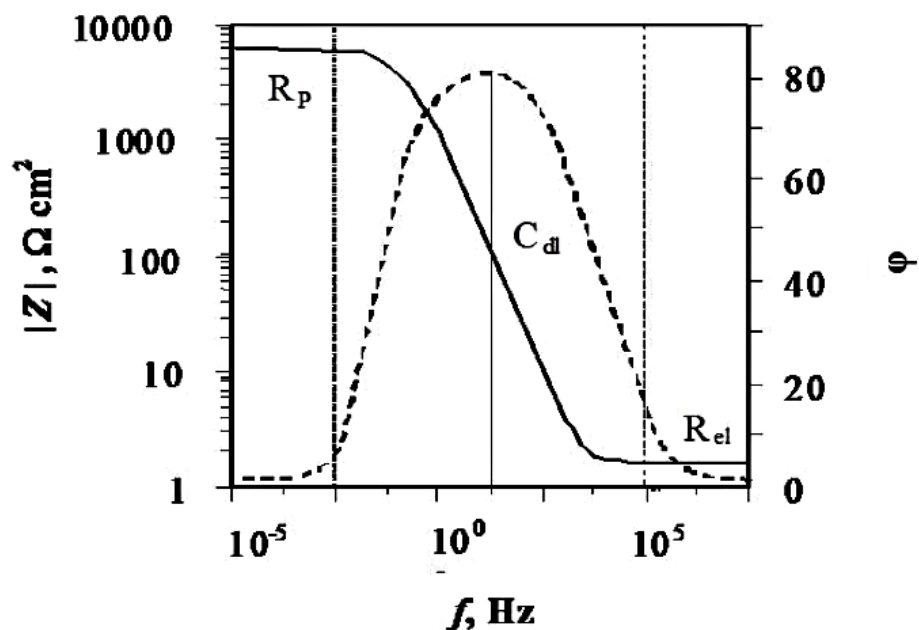


Slika 1.5.3.4. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.

Bodeov dijagram je drugi način prikazivanja impedancijskog spektra koji prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije, $|Z|$, i faznog kuta θ o logaritmu frekvencije, f . Na slici 1.5.3.5. je prikazan Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav. Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor R_p , a pri višim otpor elektrolita R_{el} , dok fazni kut svoj maksimum postiže pri srednjim vrijednostima frekvencije. Ovim prikazom možemo odrediti i kapacitet dvosloja C_{dl} jednadžbom:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (33)$$

Bodeov dijagram je jako dobra nadopuna Nyquistovom i koristan je u slučaju velike disperzije točaka kada je otežano modeliranje eksperimentalnih podataka Nyquistovog polukruga.⁽¹²⁾



Slika 1.5.3.5. Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.

Iz rezultata dobivenih impedancijskim mjerenjem mogu se dobiti korisne informacije o prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava kao što su: otpor elektrolita, polarizacijski otpor, otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit, kapacitet dvosloja koji daje informacije o adsorpciji i desorpciji elektroaktivnih vrsta, debljini dvosloja i dr.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Elektrode koje su izrađene od polikristaliničnog 99.9 % Ni, 99.9 % Co (Johnson Matthey) i slitina $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ korištene su za ispitivanja elektrokatalitičkih svojstava za reakciju razvijanja vodika u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH pri temperaturi od $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Kemijski sastav elektrodnog materijala je potvrđen fluorescentnom analizom X-zrakama korištenjem Thermo Fisher Scientific Nilton XL3t XRF Analyzer-a. Elektrode za elektrokemijska mjerenja su pripremljene kao valjci promjera 5 mm i izolirane poli(tetrafluoretilenom) kojima je samo kružni poprečni presjek bio izložen elektrolitu. Prije elektrokemijskih mjerenja površina polikristalinične elektrode mehanički je obrađivana brusnim papirom gradacije 1200 te polirana tkaninom namočenom vodenom suspenzijom Al_2O_3 veličine čestica $1.0 \text{ }\mu\text{m}$, $0.3 \text{ }\mu\text{m}$ i $0.05 \text{ }\mu\text{m}$ do zrcalnog sjaja. Završno čišćenje je obavljeno u ultrazvučnoj kupelji tijekom dvije minute gdje je elektroda bila uronjena u etanol.

Sva mjerenja su izvedena u standardnoj troelektrodnoj ćeliji. Kao protuelektroda korištena je platinska elektroda, a kao referentna, u odnosu na koju su sve vrijednosti potencijala u ovom radu izražene, je upotrebljena Ag/ AgCl / zasićeni KCl (za 199 mV pozitivniji potencijal od standardne vodikove elektrode, SHE). Prije svakog mjerenja je reduciran i oksidni film formiran na elektrodnoj površini potenciostatskom polarizacijom 60 s na -1.31 V .

Ciklički voltamogrami su snimljeni različitim brzinama promjene potencijala i u različitim granicama potencijala.

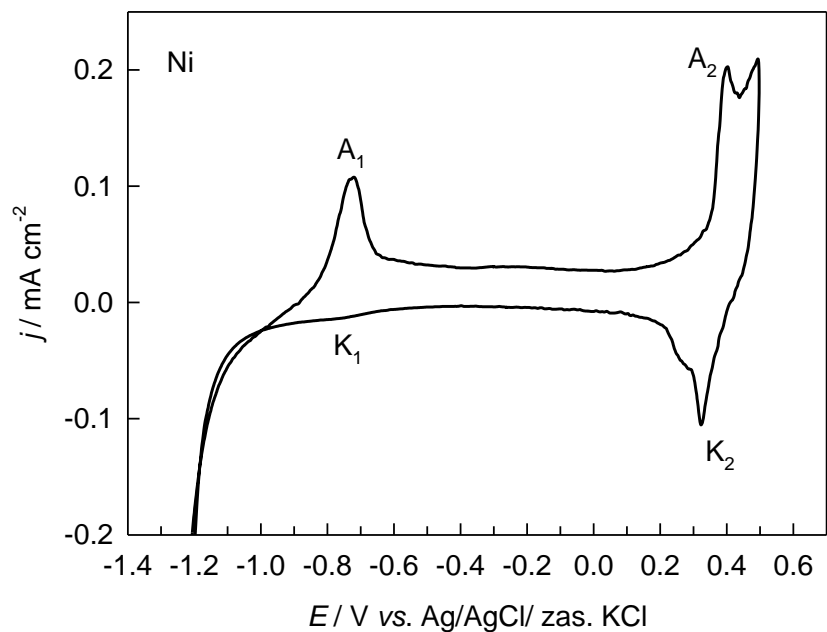
Impedancijska mjerenja provedena su na odabranim potencijalima u području razvijanja vodika s amplitudom signala od 10 mV u frekvencijskom području od 60 kHz do 50 mHz korištenjem Solatron Frequency Response Analyzer-a SI 1255 i Solatron Electrochemical Interface-a 1287 kojima se upravlja preko računala. Eksperimentalni podaci su modelirani korištenjem kompleksne metode nelinearnih najmanjih kvadrata i softwera Zview.

3. REZULTATI

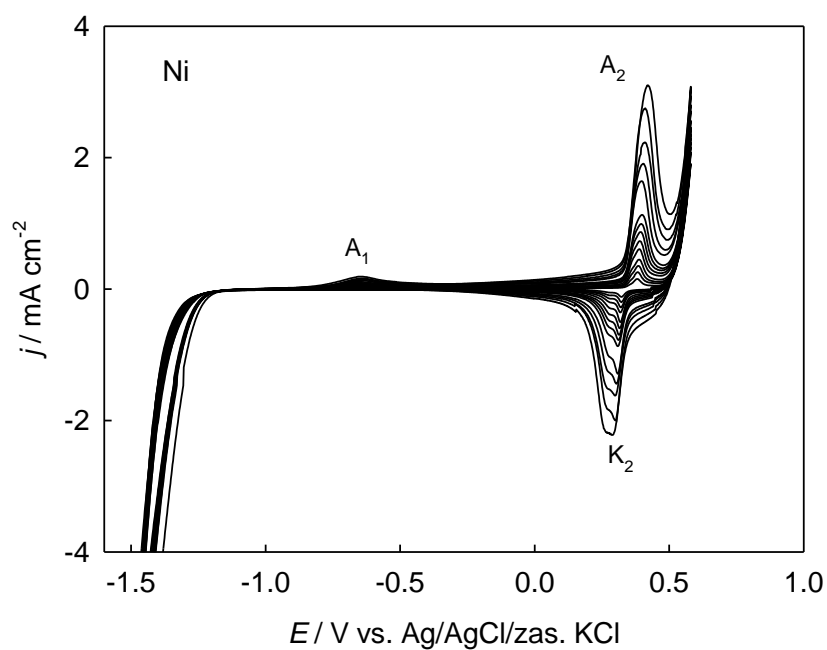
3.1. Ciklička voltametrija

U cikličkoj voltametriji mjeri se jakost struje u ovisnosti o promjeni potencijala od određene početne vrijednosti potencijala do određene konačne vrijednosti potencijala i natrag na početnu vrijednost. Voltamogrami prikazuju potencijale na kojima se odvijaju određeni oksidacijski i redukcijski procesi, adsorpcija elektroaktivnih vrsta te udio reakcije u ukupnom elektrokemijskom procesu.

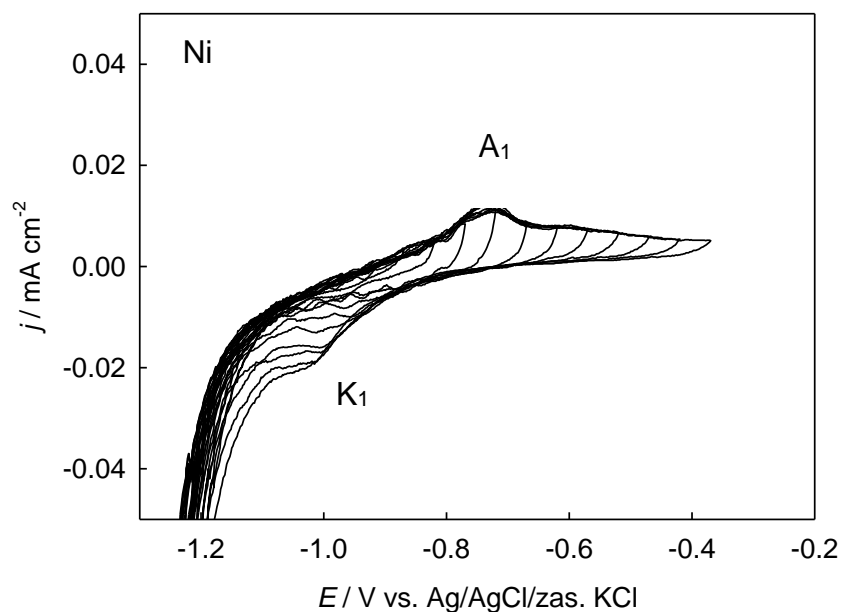
Tehnikom cikličke voltametrije istraženo je opće elektrokemijsko ponašanje elektroda od nikla, kobalta i slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ u području potencijala od potencijala razvijanja vodika do potencijala razvijanja kisika u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH.



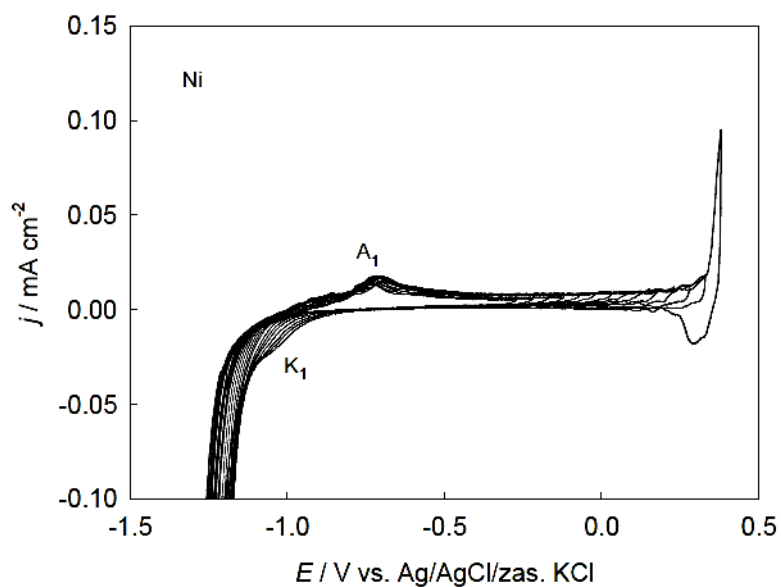
Slika 3.1. Ciklički voltamogram elektrode od polikristaliničnog nikla u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH, snimljeni u području potencijala od -1.5 V do $+0.55 \text{ V}$ s brzinom promjene potencijala od $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



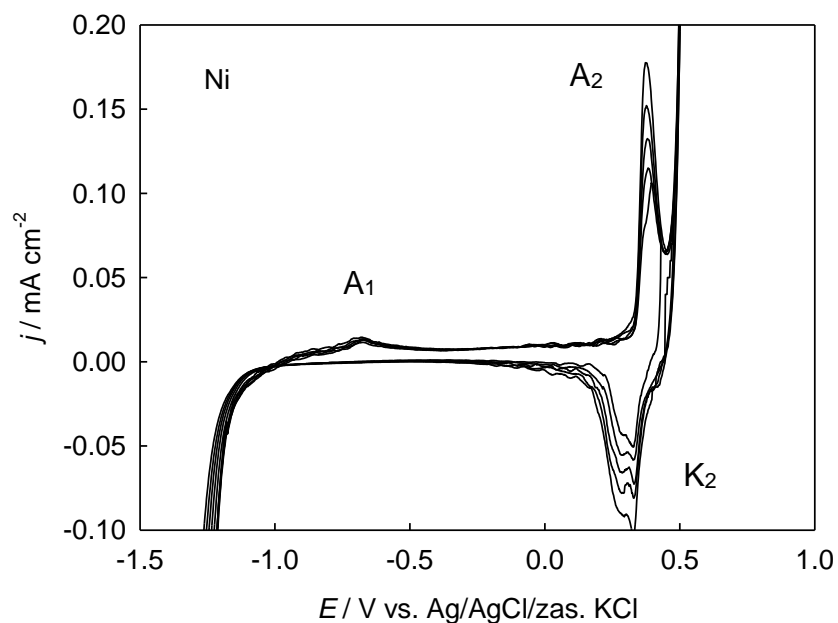
Slika 3.2. Ciklički voltamogrami elektrode od polikristaliničnog nikla u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH, snimljeni u području potencijala od -1.5 V do $+0.55 \text{ V}$ s brzinom promjene potencijala od $v = 10, 20, 30, 40, 50, \dots, 100, 120, 140, 160, 180, 200 \text{ mV s}^{-1}$.



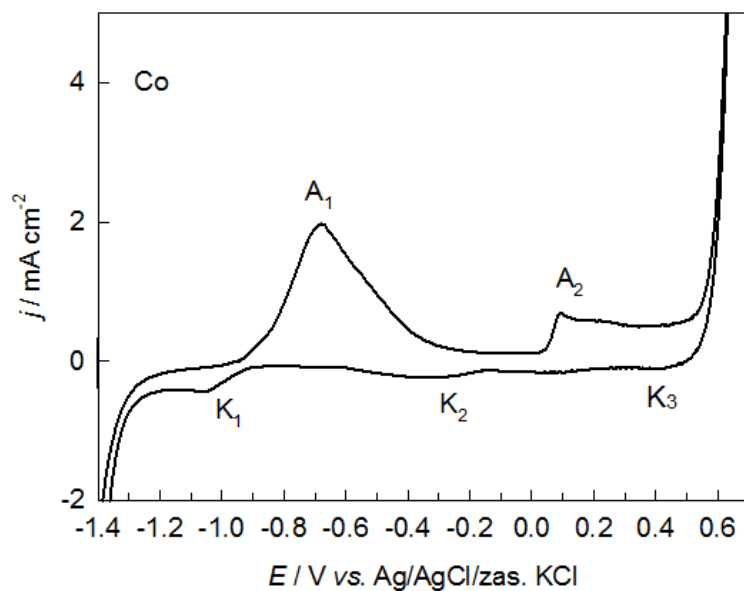
Slika 3.3. Ciklički voltamogrami elektrode od polikristaliničnog nikla u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH, snimljeni s brzinom promjene potencijala od $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ uz vrijednosti potencijala anodne granice, $E_{A,g}$: -0.961, -0.911, -0.861, -0.811, -0.761, 0.711 i -0.661 V.



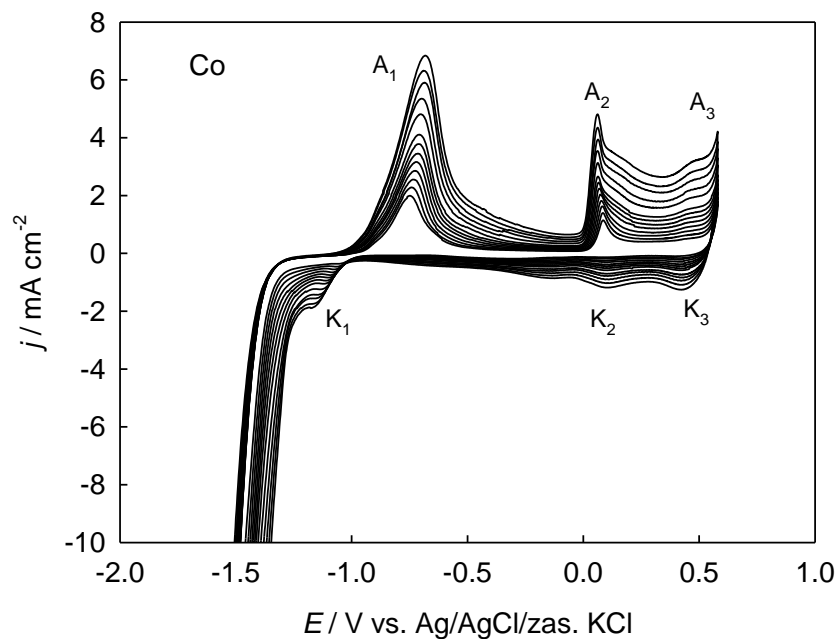
Slika 3.4. Ciklički voltamogrami elektrode od polikristaliničnog nikla u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH, snimljeni s brzinom promjene potencijala od $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ uz vrijednosti potencijala anodne granice, $E_{A,g}$: -0.661, -0.611, 0.561, -0.511, -0.461, -0.411, -0.361 i -0.311 V.



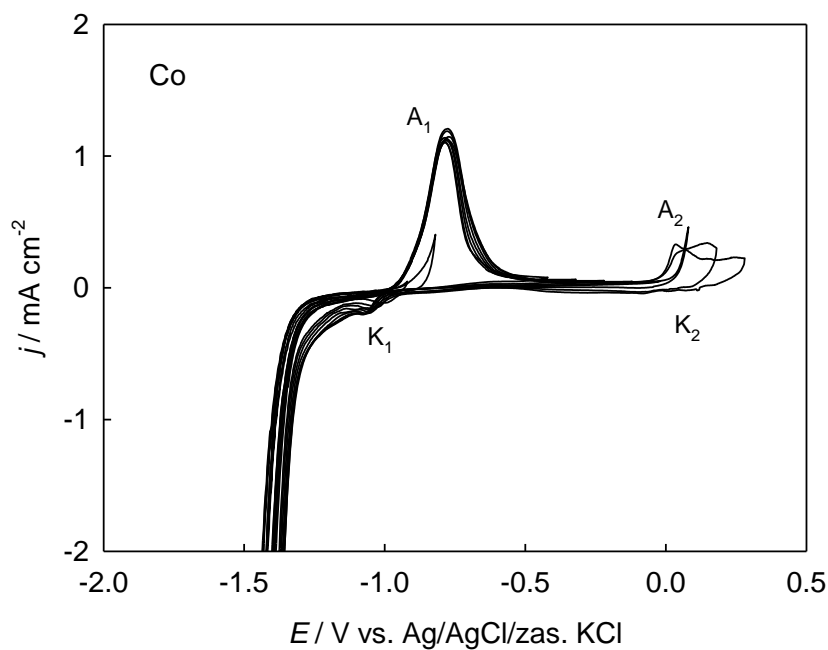
Slika 3.5. Ciklički voltamogrami elektrode od polikristaliničnog nikla u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH, snimljeni s brzinom promjene potencijala od $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ uz vrijednosti potencijala anodne granice, $E_{A,g}$: 0.311, 0.36, 0.411, 0.46, 0.51 V



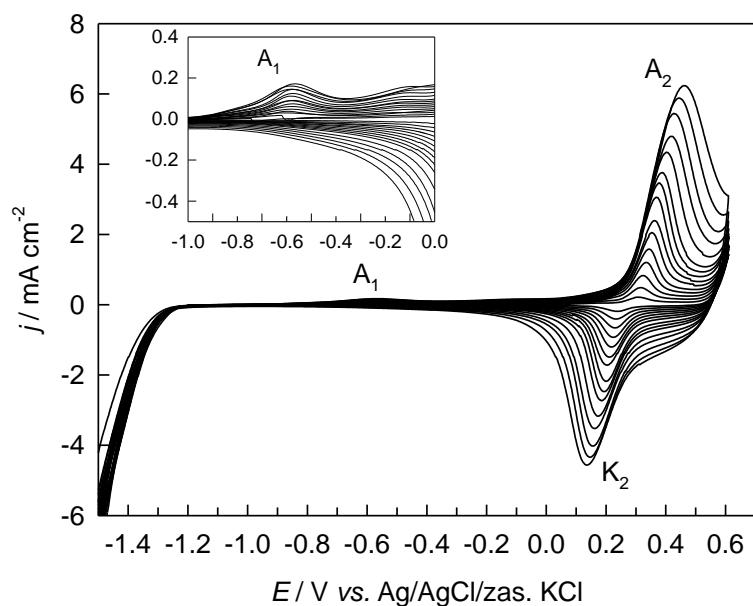
Slika 3.6. Ciklički voltamogram elektrode od polikristaliničnog kobalta u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH, snimljeni u području potencijala od -1.5 V do +0.55 V s brzinom promjene potencijala od $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



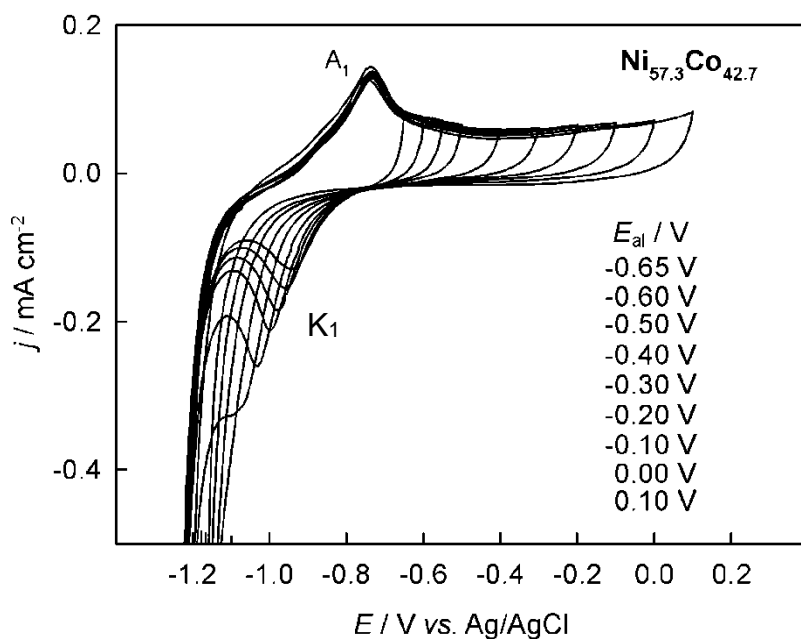
Slika 3.7. Ciklički voltamogrami elektrode od polikristaliničnog kobalta u 1.0 mol dm⁻³ otopini NaOH, snimljeni u području potencijala od -1.5 V do +0.55 V s brzinom promjene potencijala od $\nu = 10, 20, 30, 40, 50, \dots, 100, 120, 140, 160, 180, 200$ mV s⁻¹.



Slika 3.8. Ciklički voltamogrami elektrode od polikristaliničnog kobalta u 1.0 mol dm⁻³ otopini NaOH, snimljeni s brzinom promjene potencijala od $\nu = 10$ mV s⁻¹ uz vrijednosti potencijala anodne granice, $E_{A,g}$: -0.65, -0.60, -0.50, -0.40, -0.30, -0.20, -0.10, 0.00 i 0.10 V.



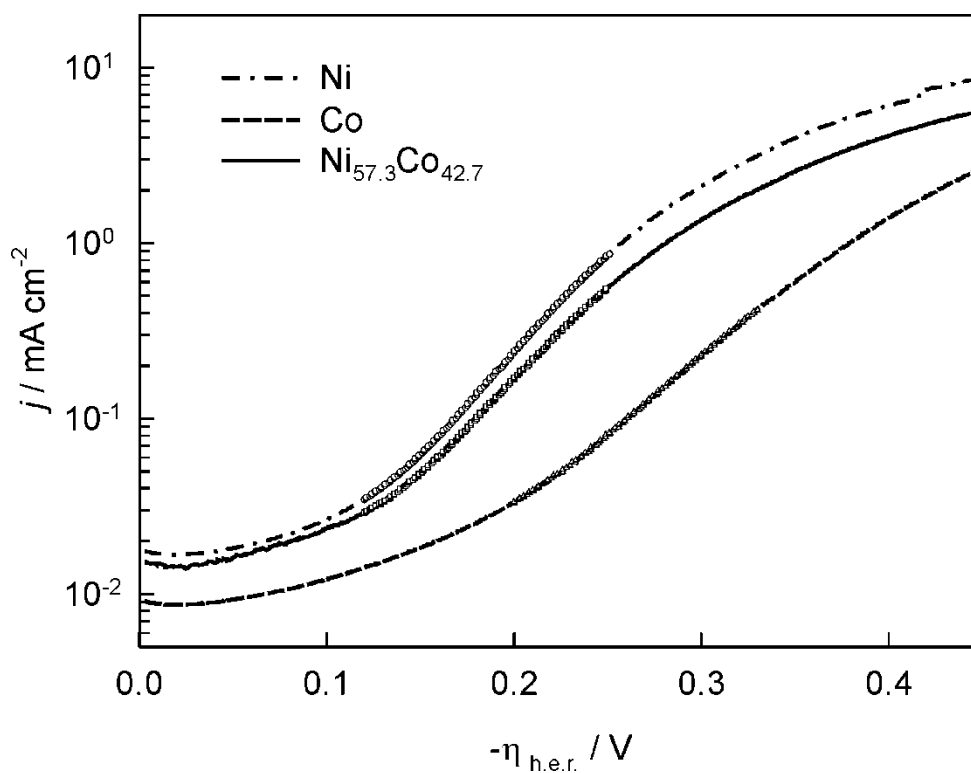
Slika 3.9. Ciklički voltamogrami $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ elektrode u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH, snimljeni u području potencijala od -1.5 V do $+0.55 \text{ V}$ s brzinom promjene potencijala od $v = 10, 20, 30, 40, 50, \dots, 100, 120, 140, 160, 180, 200 \text{ mV s}^{-1}$.



Slika 3.10. Ciklički voltamogrami $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ elektrode u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH, snimljeni s brzinom promjene potencijala od $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ uz vrijednosti potencijala anodne granice, $E_{A,g}$: $-0.65, -0.60, -0.50, -0.40, -0.30, -0.20, -0.10, 0.00$ i 0.10 V .

3.2. Linearna polarizacija

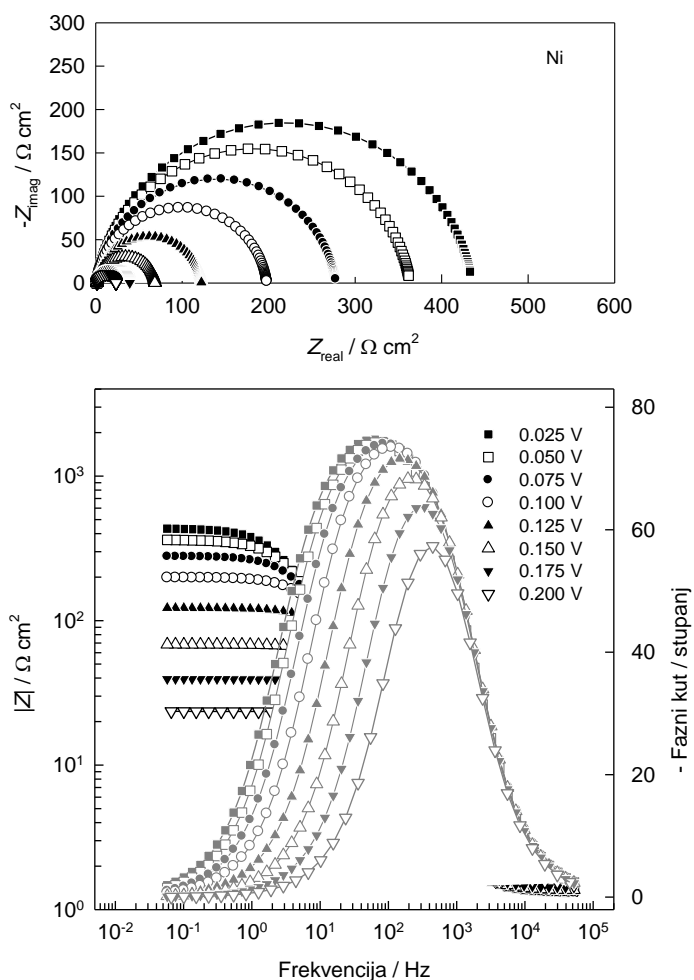
Linearne polarizacijske krivulje za reakciju razvijanja vodika na elektrodama od polikristaliničnog nikla, kobalta i slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ su prikazane na slici 3.11. Krivulje su snimljene brzinom promjene potencijala od $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ u području od ravnotežnog potencijala za reakciju razvijanja vodika (-1.026 V) u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH sve do visokih potencijala od -1.476 V , odnosno prenapona za reakciju razvijanja vodika od -0.45 V .



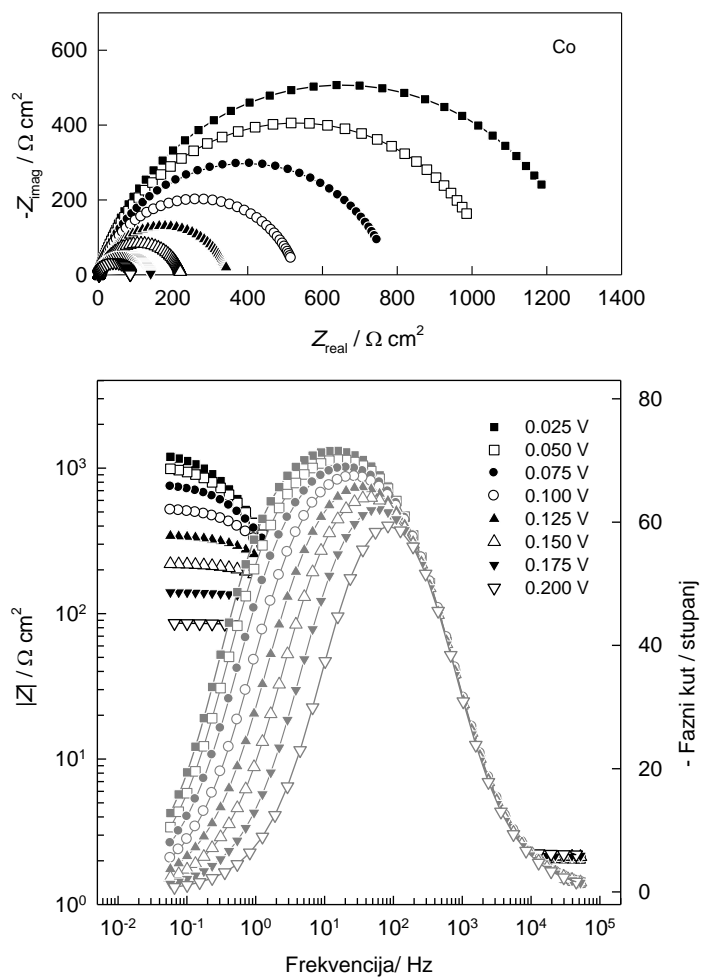
Slika 3.11. Katodne linearne polarizacijske krivulje za elektrode od Ni, Co i slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH, snimljeni s brzinom promjene potencijala od $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

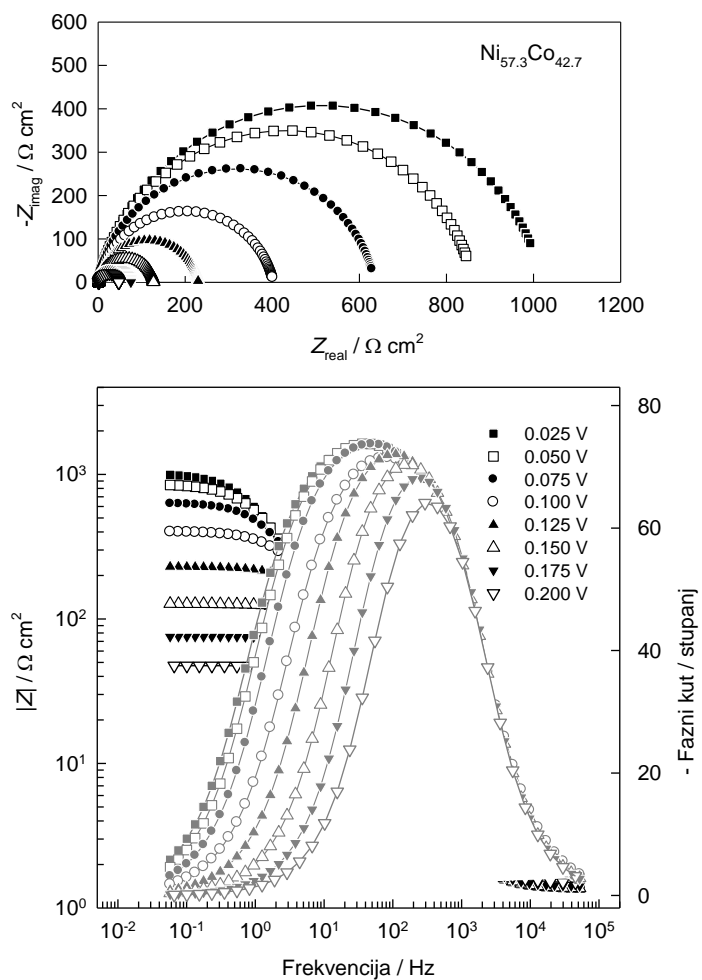
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda kojom se na elektrodu dovodi promjenjivi izmjenični napon male amplitude te širokog opsega frekvencija. Kao odziv prate se amplituda te fazni pomak izmjenične struje iste frekvencije. Na slikama 3.12., 3.13., 3.14. su prikazani impedancijski spektri u Nyquistovom prikazu ($-Z_{\text{imag}}$ ovisno o Z_{real}) i Bodeovom prikazu (ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti ukupne impedancije, $\log |Z|$ o logaritmu frekvencije $\log f$ i faznog kuta θ o logaritmu frekvencije $\log f$) na različitim elektrodnim prenaponima η za reakciju razvijanja vodika.



Slika 3.12. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara polikristaliničnog nikla u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH na potencijalima u području razvijanja vodika.



Slika 3.13. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara polikristaliničnog kobalta u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH na potencijalima u području razvijanja vodika.



Slika 3.14. Nyquistov i Bodeov prikaz elektrokemijskih impedancijskih spektara slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH na potencijalima u području razvijanja vodika.

4. RASPRAVA

Elektrokemijsko ponašanje Ni, Co i slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ u otopini NaOH koncentracije 1.0 mol dm^{-3} ispitivano je metodama cikličke voltametrije, linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

4.1. Ciklička voltametrija

Ciklički voltamogrami elektroda od polikristaliničnog Ni, Co i slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ snimljeni su počevši od potencijala -1.55 V do različitih anodnih granica te natrag do -1.55 V .

Na slici 3.1. prikazan je ciklički voltamogram Ni u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH snimljen brzinom promjene potencijala $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Anodni strujni vrh A_1 predstavlja oksidaciju nikla iz stupnja oksidacije 0 u stupanj oksidacije +2, tj. nastajanje $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. U povratnom ciklusu, katodni strujni vrh K_1 predstavlja redukciju nastalog $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ u elementarni nikal. Razvijanjem vodika dolazi do porasta katodne struje. Povećanjem brzine promjene potencijala (slika 3.2.) strujni vrh A_1 postaje izraženiji te se pomiče prema pozitivnijim vrijednostima potencijala pri čemu dolazi do podebljavanja nastalog sloja oksida te njegovog ireverzibilnog prijelaza iz $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ u kristalični oblik $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. U povratnom ciklusu strujni vrh K_1 počinje se sve slabije uočavati te se pomiče k negativnijim potencijalima. Postupnim nestajanjem katodnog strujnog vrha K_1 anodna gustoća struje postaje gotovo neovisna o anodnom potencijalu. S povećanjem anodne gustoće struje povećava se debljina oksidnog filma te je uočljiva pojava strujnog vrha A_2 , koji je posljedica formiranja niklovog oksida višeg stupnja oksidacije, NiOOH tipa. Njegovo nastajanje uzrokuje lagano smanjenje gustoće struje te pojave sekundarne pasivacije Ni. Katodni strujni vrh K_2 u povratnom ciklusu odgovara redukciji NiOOH u $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, a strujni vrh K_1 daljnjoj redukciji do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ nakon čega slijedi povećanje struje zbog razvijanja i adsorpcije vodika.⁽¹³⁾

U cikličkom voltamogramu kobaltove elektrode u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH koji je prikazan na slici 3.7. vidljiva su dva anodna i tri katodna strujna vrha. Prvi anodni strujni vrh A_1 može se povezati s oksidacijom Co u Co(II) oksid/hidroksid

(CoO/Co(OH)₂). Rast Co(II) oksid/hidroksidnog sloja pasivira površinu elektrode pri čemu 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 K₃ prikazuje redukciju Co(III) oksida u Co(II/III) oksid. Katodni strujni vrh K₂ predstavlja redukciju Co(II/III) oksida u Co(II) oksid/ hidroksid, a strujni vrh K₁ pretvorbu Co(II) oksid/ hidroksida u Co.⁽¹⁴⁾

Tijekom anodnog ciklusa, ciklički voltamogram slitine Ni_{57.3}Co_{42.7} snimljen je progresivnim povećanjem brzine promjene potencijala. Oksidacija površine slitine Ni_{57.3}Co_{42.7} započinje na potencijalu -1.0 V pri čemu dolazi do laganog porasta struje do potencijala -0.7 V formirajući slabije izražen široki strujni vrh, nakon kojeg struja neko vrijeme ostaje konstanta. Pri otprilike -0.3 V struja opet počinje polako rasti sve do 0.15 V, nakon čega dolazi do njenog naglog porasta te se pri 0.3 V ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) uočava strujni vrh A₂. Konačno, pri potencijalu pozitivnijem od 0.6 V započinje reakcija razvijanja kisika. Povećanjem brzine promjene potencijala, potencijal strujnog vrha A₂ lagano se pomiče prema pozitivnijim vrijednostima. U katodnom dijelu voltamograma vrlo dobro je izražen strujni vrh K₂ pri potencijalu 0.2 V ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) koji se povećanjem brzine promjene potencijala pomiče prema negativnijim potencijalima. Struja raste u katodnom smjeru na potencijalima negativnijim od -1.2 V što se objašnjava reakcijom razvijanja vodika.

Iz literature je poznato da krivulje anodne polarizacije Ni i Co prikazuju područje pasivacije u neutralnoj i lužnatoj otopini stvarajući hidratizirane okside u kojima su metali prisutni u oksidacijskom stanju +2. Odgovarajući potencijali njihovih prevlaka oksida pri pH=14 su:

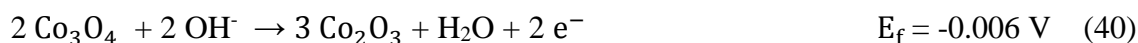
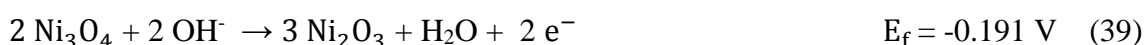


Zbog toga, strujni vrh A₁ slitine Ni_{57.3}Co_{42.7} odgovara stvaranju Co(OH)₂ i Ni(OH)₂. Blagi porast struje pri -0.3 V može biti povezan s oksidacijom prevlake Ni(II)

i Co(II) hidratiziranog oksida koji je prisutan u vanjskom dijelu oksidnog filma što se može prikazati sljedećim reakcijama:



Strujni vrh A_2 može biti povezan s formiranjem Ni i Co oksida u +3 oksidacijskom stanju kao što je prikazano⁽²⁵⁾:



Na sloju nastalih oksida nikla i kobalta, na potencijalima pozitivnijim od 0.5 V, razvija se kisik. U povratnom, katodnom dijelu strujnog ciklusa dolazi do formiranja strujnog vrha K_2 . Budući da se pasivni sloj Co(III) oksida u lužnatim otopinama teško reducira^(20,23), katodni strujni vrh K_2 odgovara redukciji NiOOH i / ili Ni_2O_3 u NiO.⁽¹⁹⁾

Na slici 3.10. prikazan je niz snimljenih cikličkih voltamograma slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ s nekoliko uzastopnih povećanja potencijala anodne granice od -0.65 V do 0.1 V. Nakon oksidacije slitine u području potencijala od -0.9 V do -0.5 V, u katodnom ciklusu uočljiv je strujni vrh K_1 koji odgovara redukciji $\text{Co}(\text{OH})_2$ i $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Katodni vrh K_1 značajno se pomiče prema negativnijim vrijednostima potencijala, kako se anodna granica pomiče prema pozitivnijim vrijednostima potencijala. Ovakvo ponašanje posljedica je ponašanja sastavnih dijelova slitine, odnosno čistih metala. Hidratizirani Co(II)⁽²⁵⁾ i Ni(II)⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ oksidi koji su nastali tijekom ranije faze anodne polarizacije podvrgnuti su cjelokupnoj redukciji do oksidacijskog stanja 0. Za sve cikličke voltamograme snimljene do potencijala anodne granice - 0.5 V vrijedi da su apsolutne vrijednosti strujnih vrhova A_1 i K_1 gotovo jednake. Potrebno je naglasiti da s porastom potencijala anodne granice iznad -0.5 V, katodni strujni vrh K_1 nestaje. S povećanjem anodne polarizacije, povećava se debljina Co(II) i Ni(II) oksidnog filma, a time i ireverzibilnost procesa, koja je povezana s transformacijom $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ u stabilniji sloj $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$.^(15,16,18)

4.2. Linearna polarizacija

Eksperimentalne struja-potencijal krivulje dobivene metodom linearne polarizacije analizirane su metodom najmanjih kvadrata temeljem izvedene jednadžbe:

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha \eta F}{R T}\right) = j_0 \exp\left(\frac{\eta}{b_c}\right) \quad (41)$$

gdje je α koeficijent prijelaza (korištena vrijednost je 0.5), F je Faradayeva konstanta, R opća plinska konstanta i T apsolutna temperatura.⁽¹⁾

Kvazipotenciostatske polarizacijske krivulje elektroda Ni, Co i slitine Ni_{57.3}Co_{42.7} snimljene su brzinom promjene potencijala $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ u području od ravnotežnog potencijala za reakciju razvijanja vodika (-1.026 V) u 1.0 mol dm⁻³ otopini NaOH sve do visokih potencijala -1.476 V, odnosno prenapona od 0.45 V. Prije mjerenja je provedena galvanostatska aktivacija elektroda gustoćom struje -1 mA cm⁻².

Na slici 3.11. prikazana je usporedba eksperimentalno dobivenih i teorijskih podataka Tafelovih krivulja koji su dobiveni nakon ispravka za nekompenzirani omski otpor elektrolita između radne i referentne elektrode, koji je iznosi oko 1.35 Ω , a dobiven je iz impedancijskih mjerenja. Linijama su prikazani eksperimentalni, a simbolima izračunati podaci. Osnovne kinetičke vrijednosti za mehanizam razvijanja vodika, tj. gustoća struje izmjene i Tafelov nagib, prikazane su u Tablici 4.1.

Za sve tri ispitivane elektrode Tafelov nagib je blizu teorijske vrijednosti prema Volmer- Heyrovski mehanizmu. U ispitivanom području potencijala, može se uočiti linearno područje u području prenapona od -0.1 V do -0.3 V, uz vidljivo odstupanje od linearnosti pri nižim (ispod -0.1 V) i višim (iznad -0.3 V) vrijednostima prenapona. Promjena Tafelovog nagiba pri višim prenaponima odgovara stvaranju sloja hidrida⁽²⁶⁾, dok je pri nižim prenaponima povezana sa novonastalim oksidnim slojem na površini elektrode.^(27,28)

Dobivene vrijednosti za gustoću struje izmjene j_0 (tablica 4.1.) se mogu usporediti s teorijskim podacima za polikristalinični Ni i Co dobiveni pod istim uvjetima. Gustoća struje izmjene j_0 koja iznosi $1.7 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ dosta se dobro slaže s vrijednostima u literaturi za polikristalinični nikal koje odgovaraju iznosima od $1.1 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ i $1.8 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$. Vrijednost gustoće struje izmjene j_0 za Co

je $5.6 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ te je usporediva s vrijednostima za j_0 od $8.4 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ i $6.8 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$. Dobivena vrijednost za slitinu $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ je jednaka $1.8 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, čime je znatno viša od vrijednosti dobivene za Co, ali malo niže od one za polikristalinični Ni.

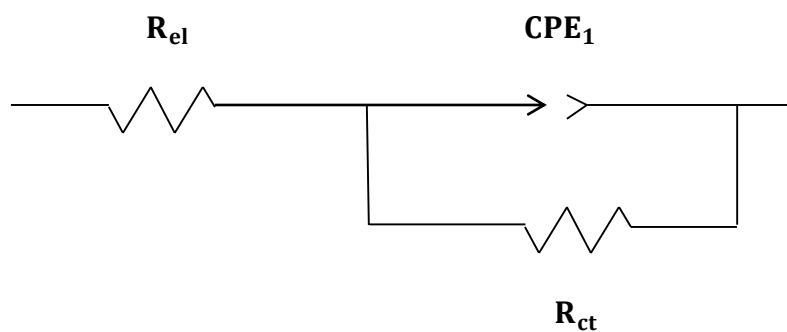
Tablica 4.1. Vrijednosti kinetičkih parametara dobivenih linearnom polarizacijom.

Linearna polarizacija			EIS	
	$b_c / \text{mV dec}^{-1}$	j_0 / Acm^{-2}	$b_c / \text{mV dec}^{-1}$	j_0 / Acm^{-2}
Ni	108	1.7×10^{-6}	107	2.4×10^{-6}
Co	115	5.6×10^{-7}	110	8.1×10^{-7}
$\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$	102	1.4×10^{-6}	122	1.8×10^{-6}

4.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska mjerenja provedena su na odabranim potencijalima smještenim na linearnom dijelu Tafelovog grafičkog prikaza, na prenaponima od -0.05 V do -0.4 V za reakciju razvijanja vodika. Slike 3.12., 3.13., 3.14. pokazuju impedancijske spektre u Bodeovom i Nyquistovom prikazu za elektrode od polikristaliničnog Ni, Co i slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH. Spektri svih ispitanih elektroda sličnog su oblika i ukazuju na postojanje samo jedne vremenske konstante, koja je svojstvena za u potpunosti kinetički kontroliranu reakciju. Ponašanje na visokim frekvencijama uglavnom je kontrolirano otporom elektrolita. Na najnižim frekvencijama impedancija je kombinacija dvaju otpora, otpora elektrolita i otpora

prijelazu naboja. U impedancijskim spektrima uočava se linearna ovisnost $\log |Z|$ o $\log f$ i jako dobro izražena ovisnost faznog kuta θ o $\log f$ pri srednjim vrijednostima frekvencija. Takva ovisnost može se pripisati kapacitivnom ponašanju elektrode. Analiza eksperimentalnih podataka provedena je korištenjem kompleksne metode nelinearnih najmanjih kvadrata i računalnog programa Zview . Ekvivalentni električni krug (slika 4.1.), upotrebljen za analizu eksperimentalnih podataka, poznat je kao Randlesov krug. U prikazanom modelu on se sastoji od otpornika R_{el} koji predstavlja otpor elektrolita i u seriji je vezan s paralelno povezanima kondenzatorom C_{dl} (kapacitet elektrokemijskog dvosloja) i otpornikom R_{ct} (otpor prijelazu naboja). Zbog dobivanja boljih rezultata, umjesto kapaciteta C_{dl} korišten je konstantno fazni element CPE kojemu je impedancija jednaka $Z(CPE) = [Q(j\omega)^n]^{-1}$. Konstanta Q opisuje svojstva površine i elektroaktivne specije te je neovisna o frekvenciji, ω predstavlja kutnu frekvenciju, a n eksponent konstantnog faznog elementa CPE (ako je $n = 1$ CPE je kondenzator; $n = 0$ otpornik; $n = -1$ zavojnica).⁽²⁹⁾

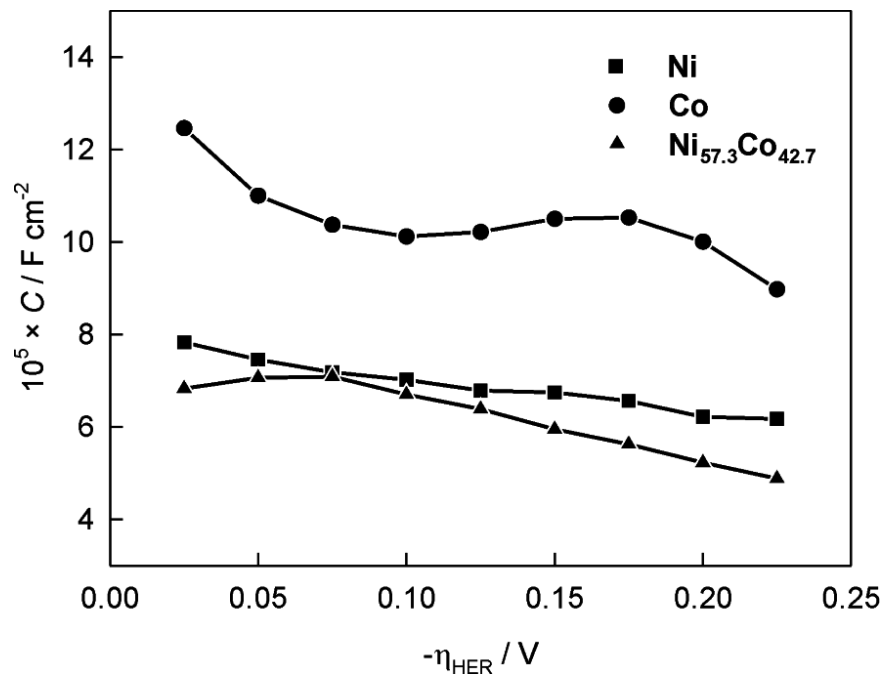


Slika 4.1. Ekvivalentni električni krug korišten za modeliranje eksperimentalnih impedancijskih podataka.

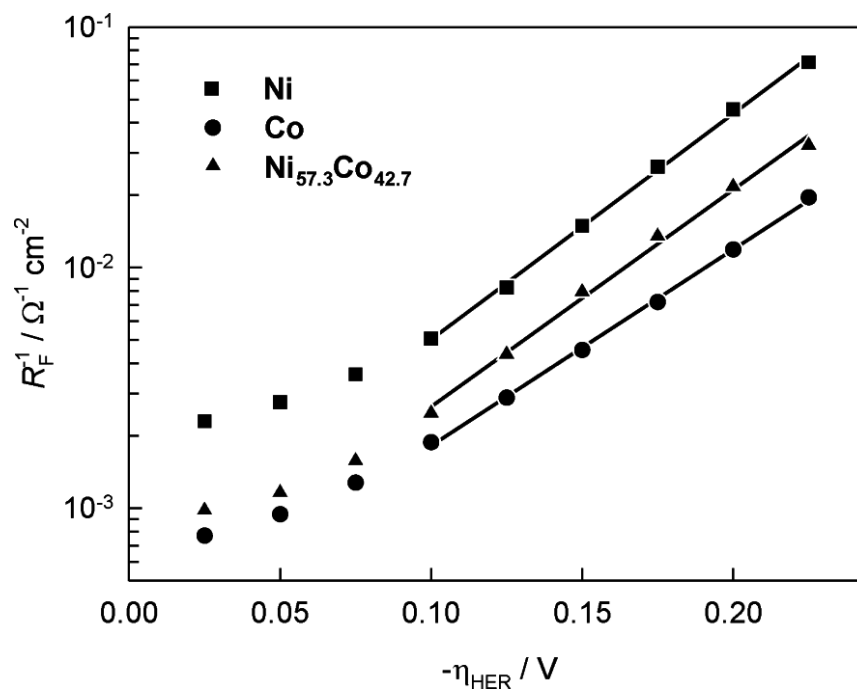
Faktori hrapavosti površine elektroda, razmjerni veličini njihove elektrokemijski aktivne površine, izračunati su iz vrijednosti kapaciteta dvosloja te u ovisnosti o prenaponu prikazani na slici 4.2. Ukupni površinski kapacitet jednak je zbroju kapaciteta dvosloja C_{dl} i pseudokapacitetu C_{θ} . Pseudokapacitet je povezan s potencijalom koji se stvara zbog adsorpcije međuprodukata na površini elektrode tijekom reakcije razvijanja vodika, a definiran je kao $C_{\theta} = q \times \left(\frac{\partial \theta}{\partial E} \right)$, gdje je q naboj

potreban za stvaranje monosloja H_{ads} , θ prekrivenost površine, a E potencijal na kojem se odvija reakcija razvijanja vodika.⁽³⁰⁾ S povećanjem prenapona pseudokapacitet naglo opada, težeći prema nuli, odakle slijedi $C = C_{dl}$. Tada ukupni kapacitet ima najnižu vrijednost koja odgovara $61 \mu F cm^{-2}$ za Ni, $89 \mu F cm^{-2}$ za Co i $48 \mu F cm^{-2}$ za slitinu $Ni_{57.3}Co_{42.7}$. Uz pretpostavku da je kapacitet dvosloja glatke površine metala jednak $20 \mu F cm^{-2}$ ⁽³⁰⁾, faktori površinske hrapavosti elektroda iznose $r = 3.1$ za Ni, $r = 4.4$ za Co i $r = 2.4$ za slitinu $Ni_{57.3}Co_{42.7}$. Vrijednosti r omogućuju određivanje vrijednosti gustoće struje izmjene za realnu površinu elektroda.

Ukupni faradayevski otpor radne elektrode R_F i njegova recipročna vrijednost direktno su povezane s gustoćom struje za reakciju razvijanja vodika pri odgovarajućem prenaponu. Linearna ovisnost $-\eta$ o $\log R_F^{-1}$ za sve tri elektrode prikazana je na slici 4.3. Gustoća struje izmjene j_0 dobije se iz odsjeka prikazanih pravaca na prenaponu za reakciju razvijanja vodika pri 0 V. Linearnost $-\eta$ o $\log R_F^{-1}$ (slika 4.3.) je vidljiva u području prenapona od -0.1 V i -0.2 V za sve ispitane elektrode. Nagib ovih pravaca predstavlja nagib Tafelovih pravaca određenih iz impedancijskih mjerenja i prikazani su u tablici 4.1. Ekstrapolacija pravaca na nulti potencijal za reakciju razvijanja vodika doprinosi pojavljivanju gustoće struje izmjene koja se sada može uskladiti s poznatim faktorima hrapavosti površine. Gustoće struje izmjene, dobivene iz impedancijskih mjerenja, zajedno s ovim usklađenim s faktorom hrapavosti površine su prikazane u tablicama 4.6., 4.7., 4.8. Dobivene vrijednosti za slitinu $Ni_{57.3}Co_{42.7}$ su nešto niže nego za polikristalinični Ni, ali su više nego za polikristalinični Co. Vrijednosti katodnih Tafelovih nagiba b_c i gustoće struje izmjene j_0 slažu se s vrijednostima dobivenim kvazipotencijostatskim mjerenjima. Kod Ni-Co slitina kod kojih je masena koncentracija Co između 41-64 % , najbolje se može ostvariti sinergija katalitičkih svojstava Ni (nizak prenapon vodika) i Co (dobra adsorpcija vodika) te postići više vrijednosti gustoće struje izmjene.⁽³¹⁾ Ispitana slitina $Ni_{57.3}Co_{42.7}$ ima masenu koncentraciju blisku nižoj preporučenoj granici te ne pokazuje bolju katalitičku aktivnost od nikla. Za pretpostaviti je da bi slitina s višom masenom koncentracijom Co mogla imati bolju katalitičku aktivnost za reakciju razvijanja vodika.



Slika 4.2. Ovisnost kapaciteta elektrode C o prenaponu η za reakciju razvijanja vodika u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH.



Slika 4.3. Ovisnost recipročne vrijednosti otpora prijenosu naboja R_F o prenaponu η za reakciju razvijanja vodika za elektrode od polikristaliničnog Ni, Co i slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH.

Tablica 4.2. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga za polikristalinični Ni u 1.0 mol dm⁻³ otopini NaOH u području razvijanja vodika.

$-\eta_{\text{HER}} / \text{mV}$	$R_{\text{el}} / \Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^n$	n	$R / \Omega \text{ cm}^2$
25	1.30	200.0	0.898	434
50	1.35	185.5	0.901	362
75	1.30	168.7	0.908	277
100	1.32	150.4	0.918	197
125	1.34	135.2	0.926	121
150	1.36	123.6	0.935	67
175	1.41	112.7	0.942	38
200	1.54	100.0	0.949	22
225	1.56	88.9	0.961	14
250	1.63	100.0	0.939	10
275	1.70	93.0	0.943	7

Tablica 4.3. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga za polikristalinični Co u 1.0 mol dm⁻³ otopini NaOH u području razvijanja vodika.

$-\eta_{\text{HER}} / \text{mV}$	$R_{\text{el}} / \Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^n$	n	$R / \Omega \text{ cm}^2$
25	1.98	472.5	0.844	1244
50	1.98	466.9	0.833	1013
75	1.98	467.7	0.827	750
100	1.98	471.7	0.824	509
125	2.00	481.3	0.822	333
150	2.03	469.8	0.827	212
175	2.06	433.1	0.837	132
200	2.10	372.7	0.849	80
225	2.10	299.2	0.864	48
250	2.10	233.6	0.883	30

Tablica 4.4. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga za slitinu $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH u području razvijanja vodika.

$-\eta_{\text{HER}} / \text{mV}$	$R_{\text{el}} / \Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^n$	n	$R / \Omega \text{ cm}^2$
25	1.37	252.6	0.859	1020
50	1.37	237.1	0.869	861
75	1.39	220.5	0.877	635
100	1.36	196.4	0.866	402
125	1.36	169.0	0.896	229
150	1.36	139.0	0.910	126
175	1.41	111.1	0.928	74
200	1.49	100.6	0.931	46
225	1.61	82.3	0.945	31
250	1.76	72.8	0.953	21
275	1.97	65.0	0.953	16
300	1.85	67.4	0.958	11

5. ZAKLJUČCI

U ovisnosti o sastavu i kemijskoj aktivaciji površine elektroda, ispitivana je katalitička djelotvornost za reakciju razvijanja vodika u lužnatom mediju i utjecaj nastanka oksidnih/hidroksidnih filmova.

Ispitivanja nikla, kobalta i slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ cikličkom voltametrijom u 1.0 mol dm^{-3} otopini NaOH, provedena su u širokom području potencijala, od reakcije razvijanja vodika do reakcije razvijanja kisika. Rezultatima su određena područja u kojima se odvijaju procesi razvijanja vodika i nastajanja oksidnih/hidroksidnih faza. U voltamogramima je moguće identificiranje dobivenih strujnih vrhova korištenjem teorijskih podataka za reverzibilne potencijale metala korištenih elektroda. Pokazano je da se na anodnim potencijalima pozitivnijim od -0.5 V počinje elektrokemijski ireverzibilno formirati $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ koji pasivira elektrode Ni i $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ i time povećava prenapon za reakciju razvijanja vodika. Problem u katodnom dijelu ciklusa je teško reduciranje Co(III) oksida u lužnatom mediju.

Elektrokatalitička djelotvornost slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ je određena kvazipotencijostatskom linearnom polarizacijom i elektrokemijskom spektroskopijom za reakciju razvijanja vodika te je uspoređena s dobivenim rezultatima za nikal i kobalt za reakciju provedenu u istim uvjetima. Elektrokemijski impedancijski podaci su modelirani prema ekvivalentnom Randlesovom električnom krugu. Dobivene vrijednosti nagiba Tafelovih pravaca linearnom polarizacijom uspoređive su s vrijednostima nagiba Tafelovih pravaca dobivenih impedancijskom spektroskopijom. Prema vrijednostima kapaciteta dvosloja pri visokim prenaponima određena je i površinska hrapavost elektroda impedancijskim mjerenjima. Na osnovi kinetičkih parametara svedenih na stvarne elektrodne površine, utvrđeno je da se reakcija razvijanja vodika na elektrodama odvija Volmer-Heyrovski mehanizmom gdje spori stupanj predstavlja reakcija desorpcije vodika (reakcija Heyrovski).

Na temelju rezultata ovog rada može se zaključiti da je elektrokatalitička aktivnost za reakciju razvijanja vodika slitine $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ veća od one za elektrodu od kobalta, ali je manja od niklove elektrode. Intrinzična aktivnost slitine bi se vjerojatno mogla povećati povećanjem masenog udjela kobalta u njoj.

LITERATURA

1. M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija, interni udžbenik FKIT-a*, **2000**.
2. J.M. Jakšić, M.V. Vojnović, N.V. Krstajić, *Electrochim. Acta*, **2000**, 45, 4151.
3. M.A. Domingez-Crespo, M. Plata-Tores, A.M. Torres-Huerta, E.M. Arce-Estrada, J.M. Hallen-Lopet, *Materials characterization*, **2005**, 55, 83.
4. S. Voskanyan, G. Pchelarov, R. Rashkov, K. Petrov, *Blug. Chem. Commun.*, **2016**, 48, 78.
5. C. Gonzalez-Buch, I. Herraiz-Cardona, E.Ortega, J. Garcia-Anton, V. Perez-Herranz, *Int.J.Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 10157.
6. S. Gudić, *Elektrokemija, interna skripta KTF-a*, **2016**.
7. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, II.dio*, **1995**.
8. www.enciklopedija.hr
9. B. Beverski, I. Puigdomenech, *Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25-300 °C*, **1997**.
10. J. Chivot, L. Mendoza, C. Mansour, T. Pauportè, M. Cassir, *New insight in the behaviour of Co-H₂O system at 25-150 °C, based on revised Pourbaix diagrams*, **2008**.
11. M. Kraljić Roković, *Voltametrijske i potenciometrijske tehnike, interna skripta FKIT-a*, **2016**.
12. G. Wranglen, *An Introduction to Corrosion and Corrosion Protection of Metals*, **1972**.
13. Z. Grubač, Ž. Petrović, J. Katić, M. Metikoš-Huković, R. Babić, *J. Electroanal. Chem.*, **2010**, 645, 87.
14. M. Behazin, M.C. Biesinger, J.J. Noël, J.C. Wren, *Corros. Sci.*, **2012**, 63, 40.
15. A. Jukić, M. Metikoš-Huković, *Electrochim. Acta*, **2003**, 48, 3929.
16. C.V. D'Alkaine, M.A. Santanna, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 457, 5.
17. W. Visscher, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta*, **1980**, 25, 651.
18. J. L. Ord, *Surface Sci*, **1976**, 56, 413.
19. N. Sato, K. Kudo, *Electrochim. Acta*, **1974**, 19,461.
20. K. M. Ismail. W. A. Badwy, *J. Appl. Electrochem.* **2000**, 30, 1303.
21. L. D. Burke, M. E. Lyons, O.J. Murphy, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 132, 247.
22. H. Gomez Meier, J. R. Vilche, A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 134, 251.

23. W. K. Behl, J.E. Toni, *J. Electroanal. Chem.*, **1971**, 31, 63.
24. N. Sato, T. Ohtsuka, *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, 125, 1735.
25. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE International, 2nd edition*, **1976**.
26. M. Metikoš- Huković, Z. Grubač, N. Radić, A. Tonejc, *J. Chem. Cat. A, Chemical*, **2006**, 249, 172.
27. B. Losiewicz, A. Budniok, E. Rowinski, E. Lagiewka, A. Lasia, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2004**, 29145.
28. A. Krolkowski, A. Wiecko, *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 2065.
29. J. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pèbère, B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 1473.
30. M. Metikoš- Huković, A. Jukić, *Electrochim. Acta*, **2000**, 45, 4159.
31. C. Lupi, A. Dell'Era, M. Pasquali, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, 34, 2101.

