

Elektrokatalitička aktivnost nikla za reakciju razvijanja vodika

Šimić, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:337097>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-03**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

ELEKTROKATALITIČKA AKTIVNOST NIKLA ZA REAKCIJU
RAZVIJANJA VODIKA

ZAVRŠNI RAD

KRISTINA ŠIMIĆ
MATIČNI BROJ: 1175

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER KEMIJSKO INŽENJERSTVO

**ELEKTROKATALITIČKA AKTIVNOST NIKLA ZA REAKCIJU
RAZVIJANJA VODIKA**

ZAVRŠNI RAD

KRISTINA ŠIMIĆ

MATIČNI BROJ: 1175

Split, rujan 2020.

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

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

BACHELOR THESIS

KRISTINA ŠIMIĆ

PARENT NUMBER: 1175

Split, September 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemijska tehnologija, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Primijenjena kemija

Znanstveno polje: Kemija

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

Mentor: prof. dr. sc. Zoran Grubač

Elektrokatalitička aktivnost nikla za reakciju razvijanja vodika

Kristina Šimić, 1175

Sažetak:

Elektrokatalitička svojstva nikla za reakciju razvijanja vodika u 1 mol dm⁻³ NaOH simulirana su korištenjem zadanih vrijednosti. Simulacija struja – potencijal odgovora elektrode od nikla za reakciju razvijanja vodika u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm⁻³ na temperaturi 25 °C za područje prenapona od -120 mV do -280 mV izvršena je korištenjem računalnog programa SigmaPlot. Korištenjem zadanog nagiba katodnog Tafelovog pravca (110 mV dec⁻¹) te gustoće struje izmjene (1,7 x 10⁻⁶ A cm⁻²) modeliran je odziv nikla pri linearnoj polarizaciji te prikazan u obliku odgovarajućih grafova.

Simulacija impedancijskog odziva elektrode od nikla za reakciju razvijanja vodika u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm⁻³ na temperaturi 25 °C za područje prenapona od -100 mV do -250 mV izvršeno je korištenjem računalnog programa ZView. Elektrokemijski impedancijski spektri modelirani su primjenom Randlesovog električnog ekvivalentnog kruga i prikazani su u Nyquistovom i Bodeovom prikazu. Iz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije određeni su hrapavost elektrode, gustoća struje izmjene i nagib katodnog Tafelovog pravca.

Ključne riječi: reakcija razvijanja vodika, nikal, elektrokataliza

Rad sadrži: 51 stranicu, 31 sliku, 4 tablice, 0 priloga, 22 literaturne reference.

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 18. rujna 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-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 Technology, session no. 28.

Mentor: Zoran Grubač, Full professor

Electrocatalytic activity of nickel for hydrogen evolution reaction

Kristina Šimić, 1175

Summary:

The electrocatalytic properties of nickel for hydrogen evolution reaction in 1 mol dm⁻³ NaOH was simulated by using default values. Simulation of current – potential electrode response for hydrogen evolution reaction in 1 mol dm⁻³ NaOH solution at 25 °C for overvoltage range from -120 mV to -280 mV was performed using the computer program SigmaPlot. Using a given Tafel slope of 110 mV dec⁻¹ and exchange current density of 1,7 x 10⁻⁶ A cm⁻², the nickel response at linear polarization was modeled and presented in the form of corresponding graphs.

Simulation of the impedance response of a nickel electrode for the hydrogen evolution reaction in a NaOH solution with a concentration of 1 mol dm⁻³ at a temperature of 25 °C for the overvoltage range from -100 mV to -250 mV was performed using the computer program ZView. Electrochemical impedance spectra were modeled using the Randles electrical equivalent circuit and presented in form of Nyquist and Bode plot. From the results of electrochemical impedance spectroscopy, the electrode surface roughness, exchange current density and Tafel slope were determined.

Keywords: hydrogen evolution reaction, nickel, electrocatalysis

Thesis contains: 51 pages, 31 figures, 4 tables, 0 supplements, 22 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: 18th of September 2020

Printed and electronic (pdf 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 ožujka do srpnja 2020. godine.

ZAHVALA

Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru prof. dr. sc. Zoranu Grubaču na stručnoj pomoći pri izradi ovog završnog rada kao i na savjetima, izdvojenom vremenu i strpljenju na moje mnogobrojne upite.

Osobito se zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima i kolegama koji su bili uz mene tijekom cijelog studija i izrade ovog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Simulirati struja – potencijal odgovor elektrode od nikla za reakciju razvijanja vodika u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ za područje prenapona od -120 mV do -280 mV uz slijedeće parametre: nagib katodnog Tafelovog pravca 110 mV dec^{-1} , gustoća struje izmjene $1,7 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$.
2. Simulirati impedancijski odziv elektrode od nikla za reakciju razvijanja vodika u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ za područje prenapona od -100 mV do -250 mV uz slijedeće vrijednosti elemenata električkog ekvivalentnog kruga:

$-\eta_{\text{HER}} /$ mV	$R_{\text{el}} /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n	$R /$ $\Omega \text{ cm}^2$
100	1,5	150	0.92	197
125	1,5	135	0.93	121
150	1,5	124	0.94	67
175	1,5	113	0.94	38
200	1,5	100	0.95	22
225	1,5	89	0.96	14
250	1,5	100	0.94	10

3. Odrediti nagib katodnog Tafelovog pravca i gustoću struje izmjene za reakciju razvijanja vodika iz impedancijskih rezultata.

SAŽETAK

Elektrokatalitička svojstva nikla za reakciju razvijanja vodika u 1 mol dm⁻³ NaOH simulirana su korištenjem zadanih vrijednosti. Simulacija struja – potencijal odgovora elektrode od nikla za reakciju razvijanja vodika u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm⁻³ na temperaturi 25 °C za područje prenapona od -120 mV do -280 mV izvršena je korištenjem računalnog programa SigmaPlot. Korištenjem zadanog nagiba katodnog Tafelovog pravca (110 mV dec⁻¹) te gustoće struje izmjene (1,7 x 10⁻⁶ A cm⁻²) modeliran je odziv nikla pri linearnoj polarizaciji te prikazan u obliku odgovarajućih grafova.

Simulacija impedancijskog odziva elektrode od nikla za reakciju razvijanja vodika u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm⁻³ na temperaturi 25 °C za područje prenapona od -100 mV do -250 mV izvršeno je korištenjem računalnog programa ZView. Elektrokemijski impedancijski spektri modelirani su primjenom Randlesovog električnog ekvivalentnog kruga i prikazani su u Nyquistovom i Bodeovom prikazu. Iz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije određeni su hrapavost elektrode, gustoća struje izmjene i nagib katodnog Tafelovog pravca.

Ključne riječi: reakcija razvijanja vodika, nikal, elektrokataliza

SUMMARY

The electrocatalytic properties of nickel for hydrogen evolution reaction in 1 mol dm^{-3} NaOH was simulated by using default values. Simulation of current – potential electrode response for hydrogen evolution reaction in 1 mol dm^{-3} NaOH solution at $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for overvoltage range from -120 mV to -280 mV was performed using the computer program SigmaPlot. Using a given Tafel slope of 110 mV dec^{-1} and exchange current density of $1,7 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, the nickel response at linear polarization was modeled and presented in the form of corresponding graphs.

Simulation of the impedance response of a nickel electrode for the hydrogen evolution reaction in a NaOH solution with a concentration of 1 mol dm^{-3} at a temperature of $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for the overvoltage range of from -100 mV to -250 mV was performed using the computer program ZView. Electrochemical impedance spectra were modeled using the Randles electrical equivalent circuit and presented in form of Nyquist and Bode plot. From the results of electrochemical impedance spectroscopy, the electrode surface roughness, exchange current density and Tafel slope were determined.

Keywords: hydrogen evolution reaction, nickel, electrocatalysis

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. Elektrokemijski reaktori.....	3
1.2. Reakcija razvijanja vodika	5
1.3. Izvedbe elektrokatalizatora	11
1.3.1. Značaj hibridnih katalizatora.....	11
1.4. Nikal.....	14
1.4.1. Opće karakteristike nikla	14
1.4.2. Spojevi nikla	16
1.4.3. Elektrokatalizatori na bazi nikla	19
1.5. Tranzijentne elektrokemijske tehnike	20
1.5.1. Kronoamperometrija s linearnom promjenom potencijala (linearna polarizacija)	21
1.5.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	23
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	31
3. REZULTATI	34
3.1. Linearna polarizacija	34
3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	35
4. RASPRAVA.....	43
4.1. Linearna polarizacija	45
4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	47
5. ZAKLJUČCI	49
LITERATURA	50

UVOD

Vodik predstavlja vrlo važnu sirovinu u petrokemijskoj industriji. Osim toga, zbog svojih svojstava, zasigurno predstavlja gorivo budućnosti. Korištenjem vodika kao goriva ne nastaju štetni produkti izgaranja kao što je to slučaj kod fosilnih goriva. Međutim, ono što predstavlja problem jest izgradnja specifične infrastrukture za skladištenje i isporuku vodika, odnosno izgradnja tzv. vodikove autoceste.¹ Iako su provedena opsežna istraživanja proizvodnje vodika, njegova održiva proizvodnja i dalje predstavlja jako velik izazov.

Trenutno se 44.5 miliona tona vodika proizvodi širom svijeta različitim postupcima kao što su parno reformiranje metana, plinifikacija ugljena i elektroliza vode. Na prva dva postupka otpada oko 96% svjetske proizvodnje, dok na elektrolizu vode otpada svega 4% svjetske proizvodnje vodika.¹ Na temelju ovih vrijednosti vidimo da dobivanje vodika iz fosilnih izvora trenutno predstavlja vodeću metodu u svijetu. Međutim, ta metoda nije ekološki prihvatljiva. Proizvodnja vodika kreiranjem ugljikovodika te drugim metodama iz fosilnih izvora rezultira štetnim emisijama u okoliš, što sve ozbiljno utječe na klimu. Elektrolizom vode dobivamo čisto gorivo koje bi moglo ograničiti crpljenje i uporabu fosilnih goriva.

Elektroliza vode predstavlja ekološki prihvatljivu metodu dobivanja vodika. Ono što trenutno koči ovu metodu jest negativna bilanca energije. Problem s kojim se ova tehnika suočava jest visoka cijena koja je posljedica velike potrošnje električne energije. Naime, potrebno je puno energije uložiti kako bi elektrolizom vode dobili vodik. Energija potrebna za elektrolitičko cijepanje vode temelji se na obnovljivim izvorima kao što su energija Sunca, vjetra te hidroenergija. Kako bi povećali učinkovitost ove metode potrebno je razviti katalizatore koji su učinkoviti, stabilni i prihvatljivi obzirom na njihovu cijenu.

Reakcija razvijanja vodika pomno je istraživana u posljednjem stoljeću. Tijekom tih istraživanja ustanovljeno je da prenapon potreban za razvijanje vodika znatno varira u ovisnosti o izboru katodnog materijala. Detaljnijim eksperimentalnim istraživanjima ustanovljeno je da o izboru katodnog materijala ovise i drugi parametri kao što su vrijednost nagiba Tafelovog pravca, red reakcije te gustoća struje izmjene. Na temelju

rezultata kinetičkih istraživanja reakcije izdvajanja vodika zaključeno je kako se radi o složenom reakcijskom mehanizmu koji se odvija u više stupnjeva. Vrlo bitan segment ovih kinetičkih istraživanja jest ideja o postojanju adsorbiranog vodika kao međuprodukta, što je kasnije i potvrđeno.

Dakle, izborom katodnog materijala možemo kontrolirati reakciju razvijanja vodika. Glavna svojstva koja se zahtijevaju od elektrode su velika aktivna površina, elektrokemijska stabilnost, dobra električna vodljivost, nizak prenapon vodika i velika korozijska otpornost. Poznato je da su metali iz platinske skupine jako dobri elektrokatalizatori, ali su i jako skupi, stoga se potraga usmjerila u drugom pravcu. Među katalizatorima koji su ispitivani za reakciju izdvajanja vodika u lužnatom mediju ustanovljeno je da su nikal i njegove legure potencijalno dobri elektrokatalizatori. Svojstva koja izdvajaju nikal i njegove legure kao potencijalno dobre elektrokatalizatore jesu velika katalitička aktivnost i niska cijena. Stoga je detaljno poznavanje izvedbi ovih legura, dobivenih elektrokemijskim metodama, jako bitno kako bi se mogla usavršiti tehnika razvijanja vodika u lužnatom mediju pri niskim temperaturama.²

Reakcija razvijanja vodika u lužnatom mediju trenutno je jedna od glavnih razmatranih točki u održivom razvoju vodika kao alternativnog čistog goriva za razne energetske sustave. Međutim, ova tehnika se suočava s problemima kao što su spora reakcijska kinetika te činjenica da najsuvremeniji i najdjelotvorniji katalizatori koji prilično dobro djeluju u kiselom mediju gube važne katalitičke značajke u lužnatom mediju.¹

1. OPĆI DIO

1.1. Elektrokemijski reaktori

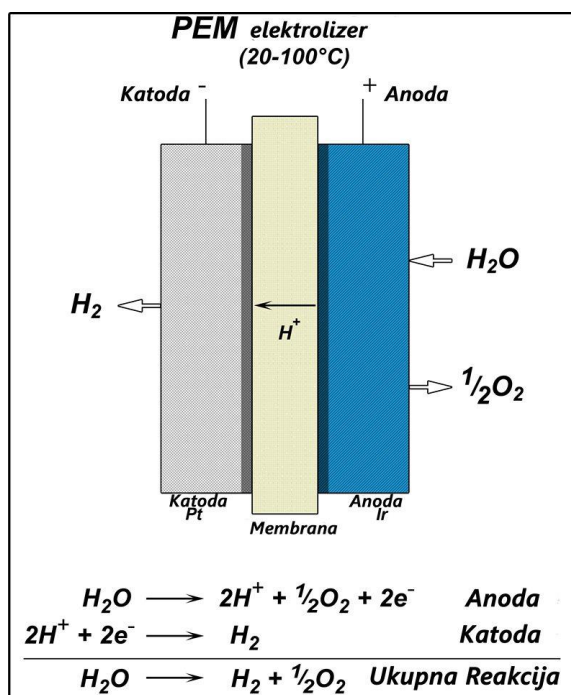
Elektrolizer ili elektrokemijski reaktor je naziv za uređaj u kojem se vrši proces elektrolize. Elektrokemijski reaktori sastavljeni su iz više dijelova kao što su: kada (posuda), elektrolit te najmanje dvije različito polarizirane elektrode (anoda i katoda) na koje je priključen izvor istosmjernog napona. Na katodi se vrši proces redukcije, a na anodi proces oksidacije. Ovisno o zahtjevima, izvedba elektrolizera može biti složenija te uključivati i druge dijelove kao što su: uređaji za miješanje elektrolita, uređaji za odvođenje plinova, dijafragme i slično. Za izvođenje procesa elektrolize potrebno je osigurati izvor istosmjerne električne energije. Ona se može osigurati na dva osnovna načina. Jedan način je ispravljanjem izmjenične struje pomoću statičkih ispravljača, a drugi proizvodnjom istosmjerne struje pomoću parnih strojeva i parnih turbina.³

Elektrolizere možemo podijeliti prema tipu elektrolita koji se koristi u njemu. Najčešće su u primjeni elektrolizeri s tekućim i elektrolizeri s krutim elektrolitom. Danas se najviše primjenjuju alkalni elektrolizeri koji sadrže tekući elektrolit i PEM (eng. Polymer electrolyte membrane) elektrolizeri koji sadrže krutu membranu koja je propusna za protone. Alkalni elektrolizer najčešće kao elektrolit koristi vodenu otopinu KOH ili NaOH. Učinkovitost alkalnih elektrolizera doseže čak visokih 80%.⁴

Tablica 1.1. Tipovi i usporedbe elektrolizera.⁴

TIP ELEKTROLIZERA	PREDNOSTI	NEDOSTACI
ALKALNI ELEKTROLIZER	Niski troškovi, razvijena tehnologija, rad pri nižim temperaturama, velika učinkovitost.	Rad pri niskim gustoćama struje.
PEM ELEKTROLIZER	Rad pri visokim gustoćama struje, brzi odzivi, velik prinos na vodik visoke čistoće (99,99%), visoka učinkovitost.	Visoke cijene pojedinih komponenti, kiseli medij - korozivan, stvaranje kisele maglice.

Radni uvjeti u PEM elektrolizerima neizbježno rezultiraju isparavanjem elektrolita i stvaranjem kisele maglice koja dovodi do korozije elektrolizera.¹ Smanjeno isparavanje elektrolita usprkos radnim uvjetima pri visokoj temperaturi velika je prednost alkalnog elektrolizera u odnosu na PEM elektrolizer. Lužnati medij istovremeno pruža priliku za rad pri nižim temperaturama. Stabilnost neplemenitih metala u lužnatom mediju je veća tj. ne dolazi do korozije i otapanja. Dakle, lužnati medij omogućuje produženu katalizu.



Slika 1.1. Princip rada PEM elektrolizera.⁵

Izvođenje reakcije razvijanja vodika u lužnatom mediju predstavlja privlačnu zamjenu koja ne samo da povećava stabilnost elektrolizera koji su bazirani na metalima iz platinske skupine kao katalizatorima, već otvara i mogućnost korištenja katalizatora koji su bazirani na prijelaznim metalima. No, ono što i dalje predstavlja problem kod reakcije izdvajanja vodika u lužnatom mediju jest smanjena kinetika vodika.

1.2. Reakcija razvijanja vodika

Katodno izlučivanje vodika ispitivao je Tafel i upravo je na tom procesu ustanovljena logaritamska ovisnost struje i prenapona. Stoga je prema njemu kasnije ova ovisnost i nazvana Tafelovom funkcijom. Ono što katodno izlučivanje vodika čini zanimljivim za promatranje jest činjenica da se većina elektrokemijskih reakcija odvija u vodenim sustavima gdje je moguća reakcija na katodi upravo izlučivanje vodika. Međutim, reakcija katodnog izlučivanja vodika nije uvijek poželjna i stoga je potrebno primijeniti poznate činjenice o čimbenicima koji utječu na prenapon.

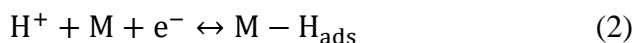
Dobro je poznato da elektroliza vode u različitim elektrolitima slijedi različite reakcijske puteve. U kiselom mediju ukupna reakcija koja vodi do razvijanja vodika prikazana je sljedećim izrazom:



Međutim, ovako napisana ukupna reakcija ne govori nam ništa o mehanizmu elektrodne reakcije i uzrocima koji dovode do pojave prenapona na elektrodi. Isto tako nije poznat ni način na koji vrsta metala utječe na kinetiku ove reakcije.

Na temelju dosadašnjih saznanja poznato je da je polazna supstancija u reakciji katodnog izlučivanja vodika u kiselom mediju ion vodika, H^+ . Ukupna reakcija može se odvijati putem sljedećih reakcijskih stupnjeva:

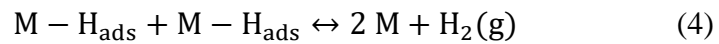
1. Prijenos H^+ iona do granice faza (vanjske strane kompaktnog dijela elektrokemijskog dvosloja).
2. Izbijanje H^+ iona gdje su moguća dva slučaja:
 - a) Reakcija se odvija na mjestima elektrodne površine koja nisu zaposjednuta H-atomima uz nastajanje adsorbiranih vodikovih atoma (H_{ad}). Ovaj korak poznat je kao Volmerova reakcija ili reakcija izbijanja H^+ iona. Ovom reakcijom prikazujemo nastajanje adsorbiranog vodikovog atoma koji predstavlja međuprodukt.



- b) Reakcija se odvija na mjestima aktivne površine koja su već zaposjednuta atomima vodika uz direktno stvaranje molekule vodika. Ova reakcija poznata je kao reakcija Heyrowsky ili reakcija elektrokemijske desorpcije vodika:



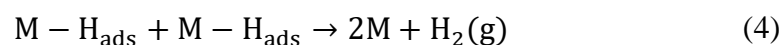
3. Rekombinacija dvaju adsorbiranih atoma vodika u molekulu vodika (Tafelova reakcija ili reakcija rekombinacije):



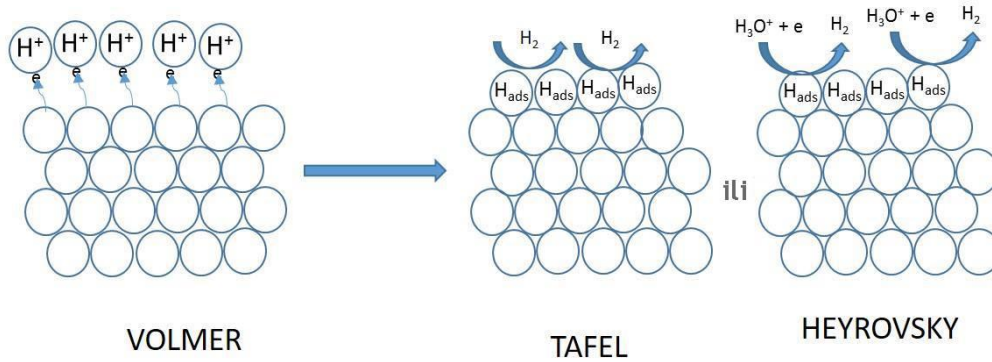
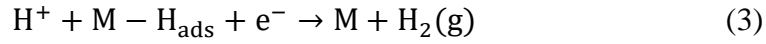
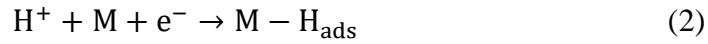
4. Desorpcija molekule vodika s elektrodne površine u otopinu.
 5. Transport molekula vodika iz reakcijskog sloja otopine:
 a) Difuzijom u unutrašnjost otopine
 b) Stvaranjem mjehurića plinovitog H_2

Dakle, dva glavna mehanizma preko kojih se može odvijati elektrodna reakcija izlučivanja vodika su:

1. Volmer-Tafelov mehanizam:



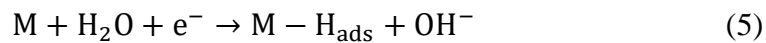
2. Volmer-Heyrovsky mehanizam:



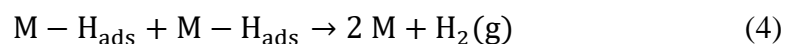
Slika 1.2. Shematski prikaz mehanizma Volmer-Tafel i Volmer-Heyrovsky.⁶

U lužnatim otopinama ograničena je brzina disocijacije vode što predstavlja dodatnu energetska barijeru u odnosu na kiseli medij. Zbog toga se u lužnatom mediju reakcija izbivanja vodikovih iona i nastajanje H-atoma odvija jako sporo.⁷

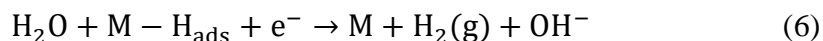
Glavna reakcija u lužnatom mediju jest reakcija izmjene elektrona s molekulama vode u okolini elektrode pri čemu nastaju hidroksidni ioni:



Sljedeći stupanj može biti Tafelova reakcija ili reakcija rekombinacije:

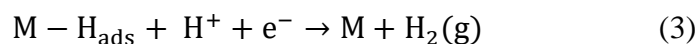
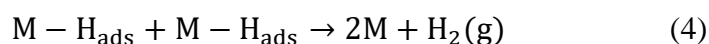


Ili reakcija tipa Heyrowsky tj. reakcija elektrokemijske desorpcije vodika u kojoj reagiraju molekule vode:



Vidimo da oba razmatrana mehanizma, i u kiselom i u lužnatom mediju, uključuju formiranje i kidanje nastale M-H veze.

Potpuno je jasno da će se sljedeće dvije površinske reakcije međusobno natjecati:



Hoće li se odvijati Tafelova reakcija (4) ili reakcija Heyrowsky (3) odlučivat će brzina odvijanja svake od njih. Dominirat će ona koja je brža. Izbor materijala katode odredit će relativne brzine tih reakcija, kao i reakcijski mehanizam.⁸

Velik broj dostupnih protona potiče katalizu u kiselim elektrolitima, dok je katalizu u lužnatom elektrolitu teže postići pri nižim prenaponima. Reakcija razvijanja vodika u lužnatom mediju zahtijeva dodatnu energiju kako bi dobili protone cijepanjem molekula vode što posljedično utječe na ukupnu brzinu reakcije.

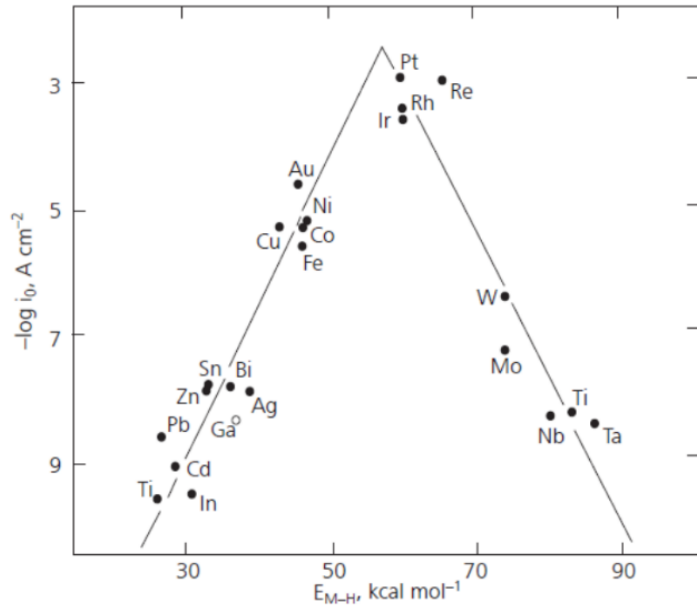
Vulkanska krivulja

Elektrokatalizatori na bazi Pt, Ir i Ni pokazuju najveću katalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodika i to ne samo u kiselom, već i u lužnatom mediju. Razlog tomu jest zgodna energija vezivanja vodika. Naime, M-H veza je srednje jakosti.

Grupa znanstvenika ispitivala je aktivnost površine metala kao što su Pt, Pd i Ir i u kiselom i u lužnatom mediju. Ispitivanje je vršeno tako da se na svakom uzorku (površini ugljika) postupno povećavala količina nanočestica navedenih metala. Dobiveni rezultati su pokazali da je gustoća struje izmjene otprilike dva reda veličine manja u lužnatom mediju u odnosu na kiseli medij. Ti rezultati ukazuju da je M-H veza slabija u lužnatom mediju.¹ Stoga podaci o jakosti M-H veze te gustoći struje izmjene mogu biti prikladni opisivači mehanizma reakcije izdvajanja vodika kako u kiselom tako i u lužnatom mediju.

Ono što nam daje prilično jednostavan uvid u aktivnost različitih metala te omogućuje njihovu usporedbu jest tzv. vulkanska krivulja. Vulkanska krivulja daje ovisnost gustoće struje na različitim metalima o jakosti M-H veze. Naravno, zbog pojednostavljenja, ovaj grafički prikaz ne uzima u obzir uvjete pri kojima se reakcija odvija kao što je pH vrijednost elektrolita. Vrijednosti gustoće struje izmjene se razlikuju i do nekoliko redova veličina. Te razlike predstavljaju veliku prednost u elektrokemijskoj tehnologiji jer razvijanje vodika nije uvijek poželjna reakcija.

Platinski metali smatraju se odličnim elektrokatalizatorima za razvijanje vodika. Metali W, Ta, Nb, Mo, Ti zbog jake M-H veze stvaraju stabilne hidride te se primjenjuju za skladištenje vodika. Hg, Cd i Pb predstavljaju klasične primjere materijala s visokim prenaponom za vodik, pa su upravo zbog toga idealni katodni materijali u slučajevima kada je izlučivanje vodika neželjena sporedna reakcija (npr. neki postupci u galvanotehnici).⁷



Slika 1.3. Vulkanska krivulja.⁹

1.3. Izvedbe elektrokatalizatora

Odgovor na pitanje zašto katalizatori koji su katalitički aktivni u kiselom mediju imaju smanjenu aktivnost u lužnatom mediju leži u činjenici da ti isti katalizatori u lužnatom mediju zahtijevaju veći prenapon kako bi kataliza bila inicirana. Dakle, u lužnatom mediju postoji stanovita energetska barijera koju je potrebno nadvladati kako bi se nastavila reakcija izdvajanja vodika.

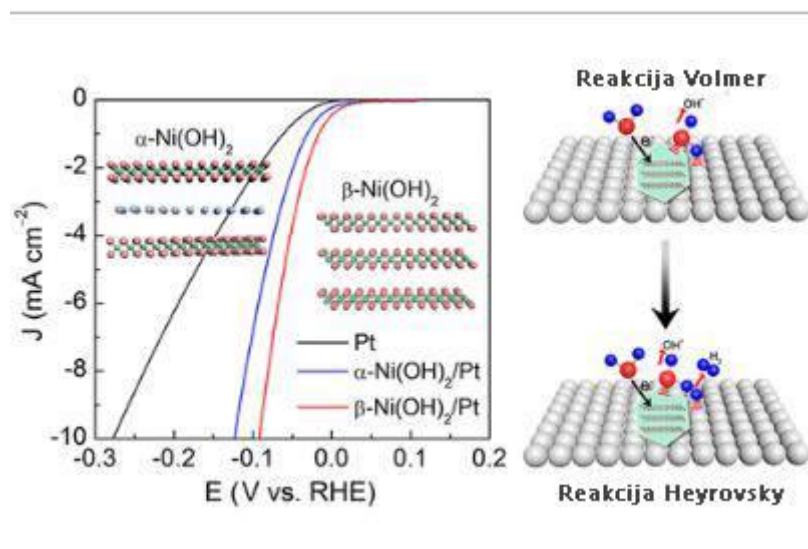
Eksperimentalno je dokazano da modifikacijom površine katalizatora nekom katalitički aktivnom komponentom za disocijaciju vode dobivamo tzv. hibridne katalizatore koji se odlikuju puno većom katalitičkom efikasnošću nego čisti metal.

1.3.1. Značaj hibridnih katalizatora

Ugrađena katalitički aktivna komponenta povećava efikasnost i do nekoliko puta. Tako je npr. razvijen katalizator na bazi platine (Pt) čija je površina modificirana s Ni(OH)_2 . Ugradnjom Ni(OH)_2 pospješuje se katalitička aktivnost Pt tako što se smanjuje energetska barijera za disocijaciju vode. Takav bifunkcionalni katalizator može povećati katalitičku aktivnost Pt do osam puta kroz jednostavan mehanizam. Disocijacija vode se odvija na rubovima Ni(OH)_2 klastera i nastaju ioni vodika koji se adsorbiraju na aktivnim centrima površine Pt te se zatim rekombiniraju u molekularni vodik. Iako ova metoda poboljšava aktivnost katalizatora na bazi plemenitih i neplemenitih metala u lužnatom mediju, ipak ima određena ograničenja u praktičnoj primjeni. Ta ograničenja odnose se na zadržavanje stabilnosti tijekom dužeg perioda korištenja.¹

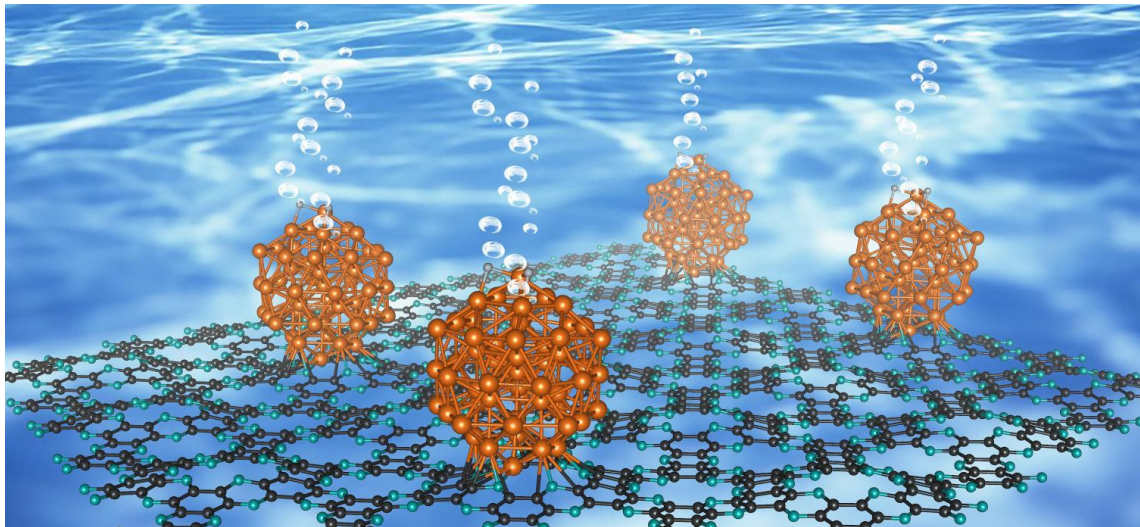
Manja potrošnja energije za reakciju razvijanja vodika na Pt elektrodi vrlo je važna za ekonomičnost cjelokupnog procesa. Stoga je navedeni primjer modificiranja površine Pt s Ni(OH)_2 jako zanimljiv. Naime, vršena su uspoređivanja modificiranja površine Pt s $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ i $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ u cilju poboljšanja njegove katalitičke aktivnosti i stabilnosti u lužnatom mediju. Eksperimentalni rezultati su pokazali kako modificiranje površine Pt-elektrode s $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ predstavlja bolji izbor u odnosu na modificiranje s $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$.

Ta činjenica je povezana s boljom sposobnošću disocijacije vode te boljim prijanjanjem β -Ni(OH)₂ za površinu Pt-elektrode. Zatim, prenapon u 0.1 mol dm⁻³ KOH pri 10 mA cm⁻² se smanjio sa 278 mV (Pt elektroda) na 92 mV (β -Ni(OH)₂/Pt elektroda), a nagib Tafelovog pravca je pao sa 62 na 42 mV dec⁻¹.¹⁰



Slika 1.4. Razlika u katalitičkim svojstvima Pt, α -Ni(OH)₂/Pt i β -Ni(OH)₂/Pt elektroda.¹⁰

Nadalje, nedavno je razvijen hibrid koji se temelji na nitrogeniranoj perforiranoj 2D strukturi ugljika (C₂N) modificiranoj nanočesticama rutenija (Ru). Razvijeni hibrid je potvrdio očekivanu aktivnost u reakciji razvijanja vodika postizanjem gustoće struje od 10 mA cm⁻² na prenaponu od 17 mV. To je čak i bolji rezultat od onoga kojeg pokazuje komercijalna Pt/C elektroda. Teorijske studije pretpostavile su da kada nanočestice Ru popune šupljine u C₂N strukturi dolazi do značajnog povećanja energije vezivanja vode (Ru-H₂O) što rezultira ubrzavanjem Volmerove reakcije (reakcije izbijanja H⁺ iona). U lužnatom mediju vrlo važno svojstvo je i afinitet površine metala prema OH⁻ ionima. Naime, OH⁻ ioni predstavljaju katalitički otrov koji smanjuje broj slobodnih aktivnih centara. Trovanjem aktivnih centara OH⁻ ionima smanjuje se aktivnost u lužnatom mediju što naposljetku rezultira većim prenaponom. Utvrđeno je da Ru/C₂N hibrid ima niži afinitet prema OH⁻ ionima što ga čini odličnim katalizatorom za reakciju izdvajanja vodika u lužnatom mediju.¹¹



Slika 1.5. Ilustracija pripreme Ru/C₂N katalizatora (rutenij: prikazan zlatnom bojom, ugljik: prikazan sivom bojom, dušik: prikazan svijetlo plavom bojom).¹¹

Svi navedeni faktori doprinose složenom reakcijskom mehanizmu u lužnatom mediju. Istraživanja pokazuju kako su izvedbe katalizatora u lužnatom mediju snažno kontrolirane s dva faktora: disocijacijom vode i energijom vezivanja vodika. Stoga, bilo koji katalizator koji ima veću sposobnost disocijacije molekula vode te sposobnost vezivanja vodikovih iona rezultirat će učinkovitijom katalizom u lužnatom mediju tj. većim prinosom na vodik. Također je potrebno naglasiti činjenicu da strukturnom integracijom možemo poboljšati aktivnost katalizatora u lužnatom mediju. Ta činjenica dokazana je i teorijski i eksperimentalno korištenjem Cu-W legure kao primjer katalizatora koji ima bolju učinkovitost nego oba metala pojedinačno što je posljedica modificirane elektronske strukture.

1.4. Nikal

Nikal zajedno sa željezom i kobaltom čini trijadu željeza. U prirodi je otprilike deset puta zastupljeniji od kobalta.

Najčešće se javlja u obliku silikata kao garnierit $[(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$, sulfida kao pentlandit $[(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8]$, a manji dio nalazimo u obliku arsenida kao nikelin (NiAs). I sulfidne i silikatne rude sadrže vrlo malo nikla (svega $w = 0,4 - 3 \%$), stoga je rudu potrebno koncentrirati. Koncentriranje sulfidnih ruda znatno je lakše od koncentracije silikatnih ruda, pa je to jedan od razloga zašto se danas glavnina nikla dobiva iz sulfidnih naslaga.¹² Sulfidne rude sadrže i male količine plemenitih metala, kao što su zlato, srebro te platinski metali.

1.4.1. Opće karakteristike nikla

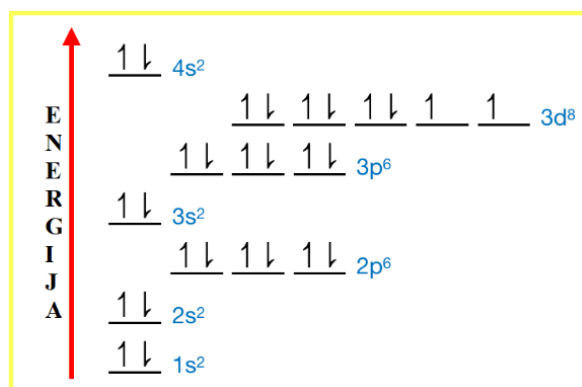
Nikal je srebrnkasto bijel, žilav, mekan i kovak metal visokog tališta. Može se polirati do visokog sjaja. Otporan je na koroziju u zraku te u mnogim drugim sredinama. Pri običnim temperaturama nikal na zraku tamni vrlo sporo, ali zagrijavanjem nastaje niklov(II) oksid. Otapa se u razrijeđenim oksidirajućim kiselinama dok se, recimo, u koncentriranoj dušičnoj kiselini pasivira. Otporan je i prema lužinama sve do temperature od $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Više od tri četvrtine nikla upotrebljava se za izradu legura. Od svih njegovih legura najvažniji je nehrđajući čelik za čije se dobivanje troši najviše nikla. Vrlo važne su i druge legure nikla bez željeza kao što su Ni – Cu, Ni – Cu – Zn, Ni – Si, Ni – Al.

Ostatak nikla upotrebljava se za galvansko niklovanje materijala (elektroplatanje niklom), izradu elektrokatalizatora te, na koncu, za izradu Ni – Cd baterija i kovanog novca. Ni – Cd baterije zamijenjene su danas s litij – ionskim baterijama. Naime, Ni – Cd baterije su masivne, teške te imaju tzv. „memory efekt“, a i kadmij je izrazito otrovan element čija se uporaba ne preporučuje.

Tablica 1.2. Svojstva nikla. ^{13,14}

Ime	nikal
Latinsko ime	niccolum
Simbol	Ni
Relativna atomska masa	58,6934
Valentnost	+2, +3
Atomski broj	28
Skupina	10
Perioda	4
Stanje	krutina
Elektronska konfiguracija	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Elektronegativnost	1,91
Atomski radijus / pm	124,6
Talište / °C	1455
Vrelište / °C	2732
Gustoća / g cm ⁻³	8,908
Toplinska vodljivost / W m ⁻¹ K ⁻¹	90,7
Toplinski kapacitet / J K ⁻¹ g ⁻¹	0,444
Tvrdoća / Mohsova ljestvica	4,0
Tvrdoća po Vickersu / MPa	638
Tvrdoća po Brinellu / MPa	700
Youngov modul elastičnosti / GPa	200
Električna provodnost / S m ⁻¹	1,4 x 10 ⁷
Smični modul / GPa	76
1. energija ionizacije / eV	7,6398
2. energija ionizacije / eV	18,1683
3. energija ionizacije / eV	35,17
Stabilni izotopi	5
Nestabilni izotopi	7



Slika 1.6. Elektronska konfiguracija nikla. ¹⁵



Slika 1.7. Izgled nikla.¹⁶

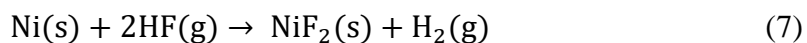
1.4.2. Spojevi nikla

Najveći broj spojeva nikla pripada stupnju oksidacije +2.¹² Spojevi nikla stupnja oksidacije +3 poprilično su rijetki i nestabilni.

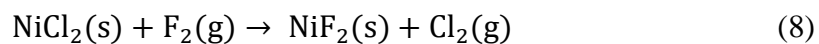
1.4.2.1. Spojevi stupnja oksidacije +2

Hidratizirane soli nikla(II) pretežno su zelene boje. Vodene otopine ovih soli uvijek su zelene boje koja vrlo malo ovisi o koncentraciji i temperaturi.

Niklov(II) fluorid ili niklov difluorid, NiF₂, možemo dobiti na različite načine. Bezvodni NiF₂ nastaje reakcijom između fluorovodika i nikla pri temperaturi od 220 °C:



Niklov difluorid može se dobiti i zagrijavanjem niklovog(II) klorida u struji fluora pri temperaturi od 350°C:



Bezvodni niklov(II) fluorid je čvrsta, vrlo stabilna tvar, slabo topljiva u vodi, smeđezelene boje. Hidratizirani niklov(II) fluorid (NiF₂·4H₂O) možemo dobiti kristalizacijom iz

vodenih otopina koje nastaju otapanjem niklova(II) hidroksida ili karbonata u fluoridnoj kiselini.¹²

Bezvodni niklov(II) klorid ili niklov diklorid, NiCl₂, nastaje izgaranjem nikla u kloru. Riječ je o žutoj, čvrstoj tvari koja se lako otapa u vodi. Zeleni hidratizirani NiCl₂·6H₂O kristalizira iz vodene otopine dobivene otapanjem niklova(II) oksida ili hidroksida ili karbonata u kloridnoj kiselini.¹²

Niklov(II) bromid ili niklov dibromid, NiBr₂, te niklov(II) jodid ili niklov dijodid, NiI₂, pokazuju veliku sličnost s kloridom. Dobivaju se izravnom sintezom odgovarajućih elemenata. Niklov(II) bromid je žute boje, dok je niklov(II) jodid crne boje. Oba dihalogenida rade i heksahidrate koji su zelene boje.¹²

Niklov(II) oksid, NiO, možemo dobiti zagrijavanjem nikla u kisiku, ali tako dobiven oksid nije stehiometrijskog sastava. Stoga se čisti crni NiO dobiva zagrijavanjem karbonata, nitrata ili hidroksida prema sljedećem izrazu:



Zagrijavanje niklova hidroksida ili karbonata mora se provoditi bez prisutnosti zraka jer će u protivnom dobiti niklov(II) oksid biti onečišćen oksidom višeg stupnja oksidacije.

Niklov(II) sulfid, NiS, u prirodi je zastupljen u obliku minerala koji je poznat pod nazivom milerit. Taloženjem sulfidnim ionima iz neutralne ili slabo kisele otopine možemo dobiti NiS u obliku crnog taloga prema reakciji:



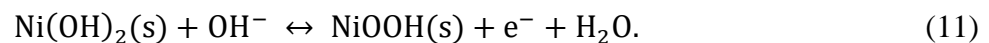
Obično se taloženje izvodi iz otopine zakiseljene octenom kiselinom. Ukoliko se otopina Ni²⁺-iona zakiseli klorovodičnom kiselinom, dodatkom sulfidnih iona neće doći do taloženja. To nam ukazuje na činjenicu da je niklov(II) sulfid topljiv u jakim neoksidirajućim kiselinama. No, zanimljivo je da jednom kad je niklov(II) sulfid već istaložen, dodatkom jakih oksidirajućih kiselina neće doći do njegovog otapanja. Ova činjenica objašnjava se teorijom o postojanju tri oblika niklova(II) sulfida i to α-, β-, γ-

oblik. Prva dva oblika lako su topljiva u jakim kiselinama. U odsutnosti jakih kiselina taloži se pretežno β -oblik koji stajanjem prelazi u netopljivi γ -oblik.

1.4.2.2. Spojevi stupnja oksidacije +3

Spojevi nikla stupnja oksidacije +3 vrlo su rijetki. Spojevi nikla za koje se sa sigurnošću može reći da su stupnja oksidacije +3 jesu različito hidratizirani crni oksidi.

Niklov(III) oksid hidrat je crni talog koji nastaje oksidacijom niklova(II) hidroksida hipokloritom u lužnatom mediju. Navedena reakcija se može provesti i anodnom oksidacijom:



Navedena reakcija našla je primjenu u Edisonovom ili alkalnom akumulatoru (Fe-Ni akumulatori). U Fe-Ni akumulatorima kao elektrolit se koristi otopina KOH. Ti akumulatori su manje osjetljivi pri upotrebi u odnosu na olovne akumulatore. Nedostatak ovih akumulatora je manji i nestabilniji napon.

1.4.3. Elektrokatalizatori na bazi nikla

Prethodnih godina uložio se značajan napor u ispitivanje katodnih materijala za reakciju izdvajanja vodika. Cilj je bio dobiti katodni materijal koji ima što niži prenapon vodika te može postići što veći prinos na vodik. Pored toga, katodni materijal mora se odlikovati velikom aktivnom površinom, elektrokemijskom stabilnošću, dobrom električnom vodljivošću te velikom korozivskom otpornošću. Poznato je da nikal pokazuje dobra katalitička svojstva za reakciju izdvajanja vodika u lužnatom mediju. Međutim, legure nikla pokazuju još bolja katalitička svojstva od čistog nikla.

Tako npr. elektrokatalitička svojstva Ni-Mo legura ukazuju da one mogu biti prikladan katodni materijal za dobivanje vodika elektrolizom vode. Elektrokemijske izvedbe i stabilnost elektrodeponiranog Zn-Ni katodnog materijala također su ispitivani za reakciju izdvajanja vodika. Dokazano je da Zn-Ni legure pokazuju najbolja katalitička svojstva za maseni udio Zn u iznosu od 50 %. Velika korozivska otpornost Zn-Ni legura u lužnatom mediju može se postići nanošenjem zaštitne prevlake nikla ispod Ni-Zn depozita.²

Izvedena je serija eksperimenata gdje su se ispitivala elektrokatalitička svojstva kobalt-nikal (Co-Ni) legura za reakciju izdvajanja vodika u lužnatom mediju. Nakon pripreme, elektrodeponiranjem na aluminijevoj mrežici, Ni-Co legure ispitane su polarizacijskim metodama. Dobivene legure u kojima maseni udio Ni varira između 35 % i 59 % pokazuju manji prenapon vodika. Sinergija katalitičkih svojstava nikla (koji smanjuje prenapon vodika) i kobalta (velik afinitet ka adsorpciji vodika) rezultira većim vrijednostima gustoće struje izmjene.

Elektrokatalizatori kao što su Ni-W, Ni-Fe ispitani su u kiselom mediju za reakciju izdvajanja vodika. Obe bimetalne površine pokazuju veću katalitičku aktivnost u odnosu na čisti Ni. Razlog tomu jest činjenica da elektrodeponiranjem dobivamo hrapaviju površinu pa samim time dobijemo i veću aktivnu površinu.

Kao katodni materijal ispitivao se i nehrđajući čelik. Nehrđajući čelik 316 (koji sadrži od 10 do 14 % Ni) pokazuje jako dobra elektrokatalitička svojstva zbog visokog udjela nikla. SAF2205 (dvostruki nehrđajući čelik koji sadrži svega 5 % Ni) predstavlja, iznenađujuće, dobru izvedbu. Pretpostavlja se da je razlog tomu jako dobar raspored aktivnih mjesta na površini.

1.5. Tranzijentne elektrokemijske tehnike

Tranzijentne elektrokemijske tehnike se temelje na pobudi sustava naponom ili strujom te praćenju odziva sustava.



Slika 1.8. Shematski prikaz principa tranzijentnih elektrokemijskih tehnika.¹⁷

Dijele se na¹⁸:

1. Elektrokemijske tehnike s upravljanjem potencijala elektrode:
 - 1.a Kronoamperometrija
 - 1.b Kronokulometrija
 - 1.c Ciklička voltometrija
 - 1.d Elektrokemijska impedancijska spektroskopija
2. Elektrokemijske tehnike s kontroliranom strujom:
 - 2.a Kronopotenciometrija

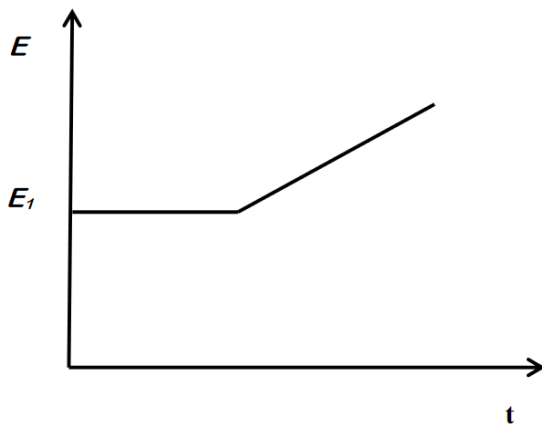
Tablica 1.3. Shematski prikaz signala pobude i signala odziva za pojedine metode.¹⁷

METODA	SIGNAL POBUDE	SIGNAL ODZIVA
Kronopotenciometrija		
Kronoamperometrija		
Ciklička voltometrija		
Polarografija		

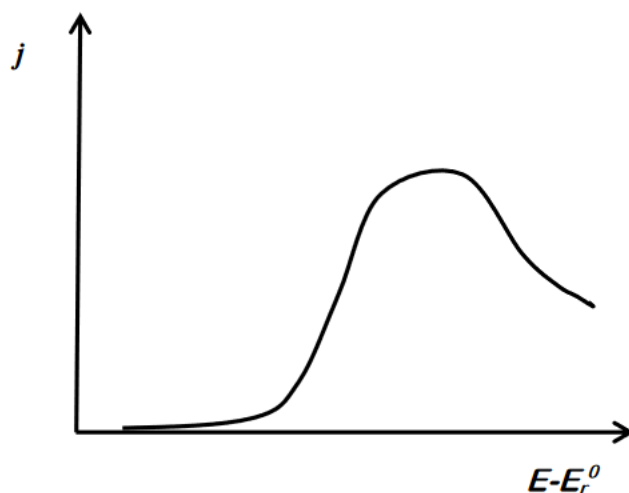
U ovom radu bit će objašnjena načela kronoamperometrije s linearnom promjenom potencijala (linearne polarizacije) te elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

1.5.1. Kronoamperometrija s linearnom promjenom potencijala (linearna polarizacija)

Metodom linearne polarizacije određuje se polarizacijski otpor ispitivanom uzorku. Ispitivanje se provodi pomoću istosmjernje struje. Elektroda se pobuđuje linearnim porastom napona, dok se odziv prati kao promjena struje u ovisnosti o narinutom naponu.



Slika 1.9. Signal pobude linearne polarizacije.¹⁹



Slika 1.10. Signal odziva linearne polarizacije.¹⁹

Mjerenjem struje u ovisnosti o potencijalu dobivaju se osnovni kinetički podaci. Važno je napomenuti da se potencijal vrlo sporo mijenja u vremenu (kvazipotenciostatski uvjeti)

te u području potencijala u blizini ravnotežnog potencijala elektrokemijske reakcije dobivamo tražene podatke.

Rezultirajuća struja se prikazuje u logaritamskoj skali. Ravnotežna struja se određuje iz Tafelovog dijagrama potencijal – struja ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje do ravnotežnog potencijala.¹⁸ Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler – Volmerovoj jednadžbi, osnovnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike koja pokazuje ovisnost struje, i , o prenaponu, η ¹⁹:

$$i = i_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha) * Z * F * \eta}{R * T}\right)} - e^{\left(\frac{-\alpha * Z * F * \eta}{R * T}\right)} \right] \quad (12)$$

gdje je:

i_0 – gustoća struje izmjene

η – prenapon

z – broj elektrona

α – koeficijent prijelaza

R – opća plinska konstanta

T – apsolutna temperatura

F – Faradayeva konstanta

U svakom je sustavu ukupna struja jednaka razlici anodne i katodne komponente struje ($i = i_a - i_k$). Povećanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije.¹⁹ Kada je prenapon toliko velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler – Volmerova jednadžba poprima slijedeći oblik²⁰:

$$i = i_0 e^{\left(\frac{(1-\alpha) * Z * F * \eta}{R * T}\right)} \quad (13)$$

koji se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \frac{2,303 * R * T}{z * F * (1 - \alpha)} \log i_0 + \frac{2,303 * R * T}{z * F * (1 - \alpha)} \log i \quad (14)$$

što se može zapisati u jednostavnijem obliku:

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

Jednadžba prikazana u ovom obliku naziva se Tafelova jednadžba. Parametri Tafelove jednadžbe su¹⁹:

$$a_a = \frac{2,303 * R * T}{z * F(1 - \alpha)} \log i_0 \quad (16)$$

$$a_k = \frac{2,303 * R * T}{\alpha * z * F} \log i_0 \quad (17)$$

$$b_a = \frac{2,303 * R * T}{(1 - \alpha) * z * F} \quad (18)$$

$$b_k = \frac{-2,303 * R * T}{\alpha * z * F} \quad (19)$$

Gdje (b) predstavlja nagib, a (a) odsječak anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca. Na potencijalu koji je pozitivniji 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) te dolazi do pojave koncentracijskog gradijenta i difuzije čestica oksidansa iz mase otopine prema površini elektrode. Za to vrijeme, na površini elektrode se taloži reduciranu oblik elektroaktivne tvari (R) koji se kreće u suprotnom smjeru od oksidansa (s površine elektrode u otopinu). Kada struja odziva dosegne maksimalnu vrijednost dolazi do trenutačne redukcije svih čestica oksidansa koji su prisutni 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.^{8,18}

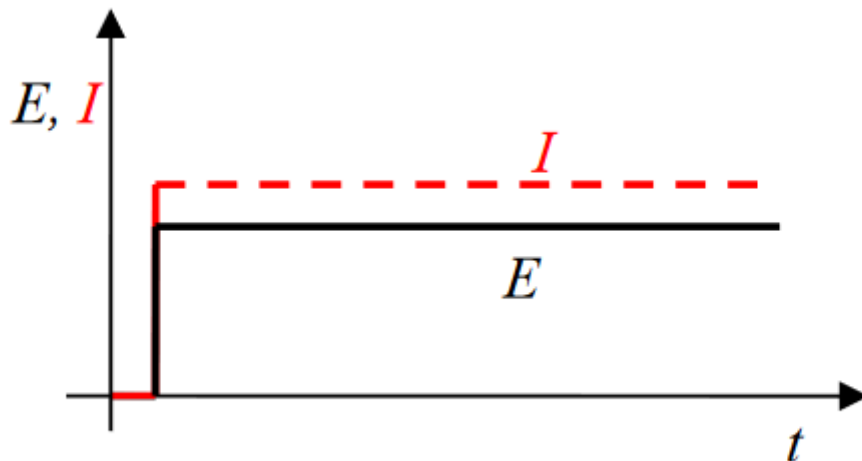
1.5.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Pri proučavanju elektrokemijskih procesa koriste se metode koje se temelje na istosmjernoj struji, poznate kao DC-tehnike (engl. *DC – direct current*), te metode

temeljene na izmjeničnoj struji, poznate kao AC-tehnike (engl. AC – *alternating current*). Najbitnija razlika je ta što DC-tehnike spadaju u destruktivne metode, dok su AC-tehnike svrstane u nedestruktivne metode. DC-tehnike se uglavnom zasnivaju na polarizaciji u širokom području potencijala, prilikom koje dolazi do narušavanja ravnoteže sustava. Posljedica narušavanja ravnoteže sustava jest promjena stanja površine elektrode kao i njene okoline. To je razlog zašto su DC-tehnike svrstane u destruktivne.²⁰ Sedamdesetih godina prošlog stoljeća I. Epelboin i suradnici su zainteresirali istraživače za određivanje polarizacijskog otpora pomoću AC-tehnike metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Kod ove tehnike ne dolazi do narušavanja ravnoteže sustava. Iz tog razloga EIS ima prednost kod istraživanja elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju na granici faza.²⁰ Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije²⁰ te nam može dati točne kinetičke i mehanističke podatke¹⁸. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija vrlo je važna tehnika u proučavanju poluvodiča, elektrokatalize, elektroplatiranja i korozije. Budući da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti, u kojima su primjenom DC-tehnika moguće ozbiljne pogreške pri kontroli potencijala.²⁰

1.5.2.1. DC-teorija

Da bi smo što bolje shvatili tehniku elektrokemijske impedancijske spektroskopije potrebno je razmotriti DC-teoriju kao poseban slučaj AC-teorije. Naime, tu potencijal ne ovisi o vremenu, odnosno frekvencija je jednaka nuli.



Slika 1.11. Narinuti potencijal i odziv struje u ovisnosti o vremenu u DC-teoriji ($f=0$).²¹

U ovoj teoriji otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$\Delta E = I \cdot R \quad (20)$$

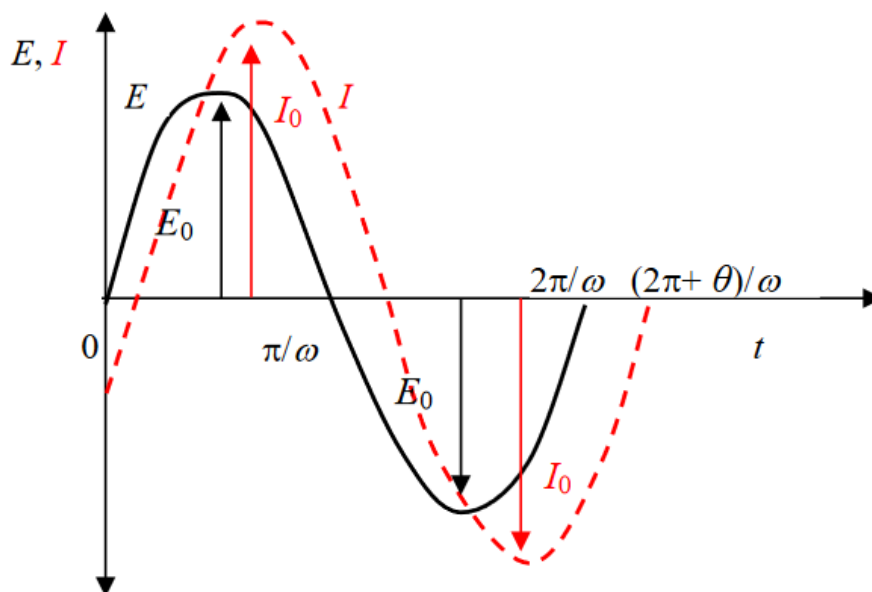
Budući da je otpor (R) skalarna veličina ima vrijednost realnog broja te predstavlja jedini element koji sprječava protok elektrona u DC krugu.

1.5.2.2. AC-teorija

Kod AC-teorije potencijal nije konstantan što znači da frekvencija neće biti jednaka nuli. Kod sinusno promjenjivog potencijala koji se prikazuje izrazom:

$$E(t) = E_0 \sin \omega t \quad (21)$$

$E(t)$ predstavlja trenutačni potencijal izražen u V u bilo kojem vremenu t , E_0 je amplituda (V), ω je kutna frekvencija ($\omega=2\pi f$, Hz), a f frekvencija (Hz).



Slika 1.12. Narinuti potencijal i odziv struje u ovisnosti o vremenu u AC teoriji (kod $f \neq 0$).²¹

Rezultirajuća struja također je sinusnog oblika:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (22)$$

$I(t)$ predstavlja trenutačnu struju izraženu u A u bilo kojem vremenu t , I_0 je amplituda (A), a θ fazni kut (s^{-1}).

U slučaju AC strujnog kruga protok elektrona mogu sprječavati:

- spora elektrodna kinetika
- sporo odvijanje kemijske reakcije
- difuzija

odnosno tok elektrona mogu sprječavati otpornički, kapacitivni i induktivni elementi u sustavu.

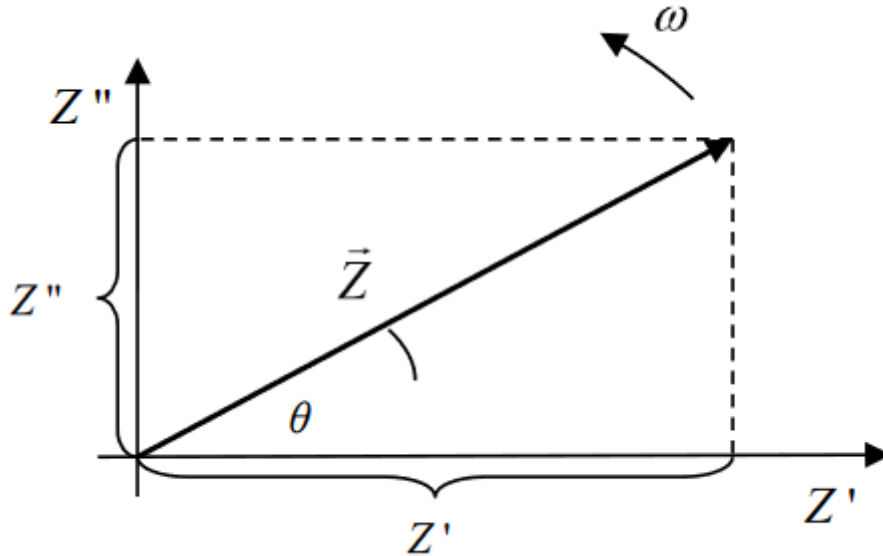
Jednadžba Ohmovog zakona koja vrijedi za AC strujni krug gdje je $f \neq 0$, analogna jednadžbi za DC strujni krug gdje je $f=0$ može se prikazati izrazom:

$$\Delta E = \Delta I \cdot Z \quad (23)$$

U izrazu (23) Z predstavlja impedanciju ili kompleksni otpor koji se izražava u Ω . Dakle, možemo zaključiti da je impedancija ekvivalentna otporu izmjenične struje.

Impedancija se ne može u potpunosti odrediti realnim brojem budući da je ona vektorska veličina. Za njezino određivanje potrebno je više veličina kao što su otpor, kapacitet i

induktivitet. Zbog toga se u slučaju numeričke analize impedancija prikazuje u kompleksnoj ili Gaussovoj ravnini pomoću njezine realne (Z') i imaginarne komponente (Z'').



Slika 1.13. Prikaz vektora Z opisanog pomoću realne (Z') i imaginarne (Z'') koordinate.²¹

Kod vektorske analize, uobičajeno je komponentne izmjenične struje prikazivati kao kompleksne brojeve.¹⁸ Ako se uvede imaginarna jedinica $j = \sqrt{-1}$, koja se uvodi u slučaju jednadžbi koje se ne mogu riješiti u polju realnih brojeva, realna i imaginarna komponenta impedancije se mogu predstaviti u jednadžbi:

$$Z = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (24)$$

Prema slici 1.13. apsolutna vrijednost impedancije (dužina vektora \vec{Z}) može se prikazati izrazom:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (25)$$

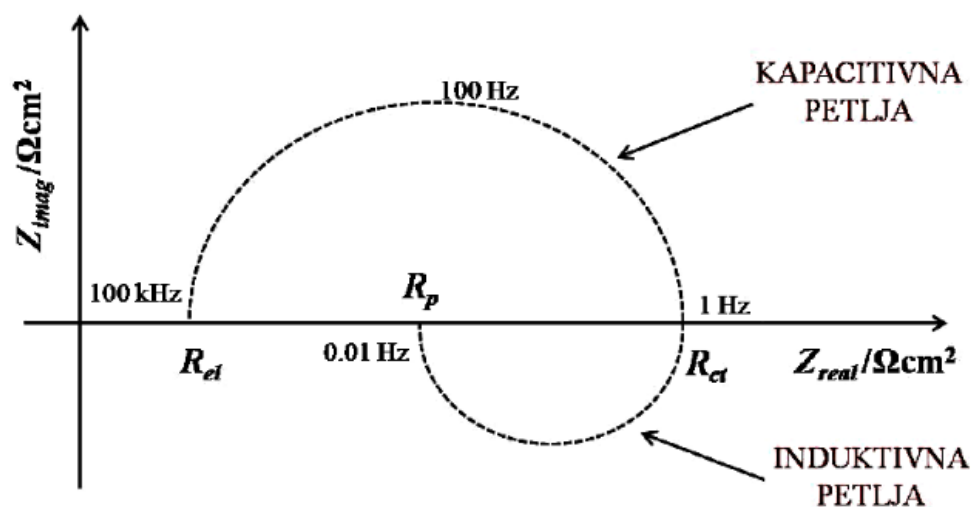
A fazni kut je:

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (26)$$

1.5.2.3. Impedancijski prikazi

Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) se temelji na mjerenju impedancije u širokom spektru sinusoidnog signala, obično od 100 kHz do 10 mHz.²⁰ Dobiveni podaci se mogu prikazati u nekoliko različitih prikaza:

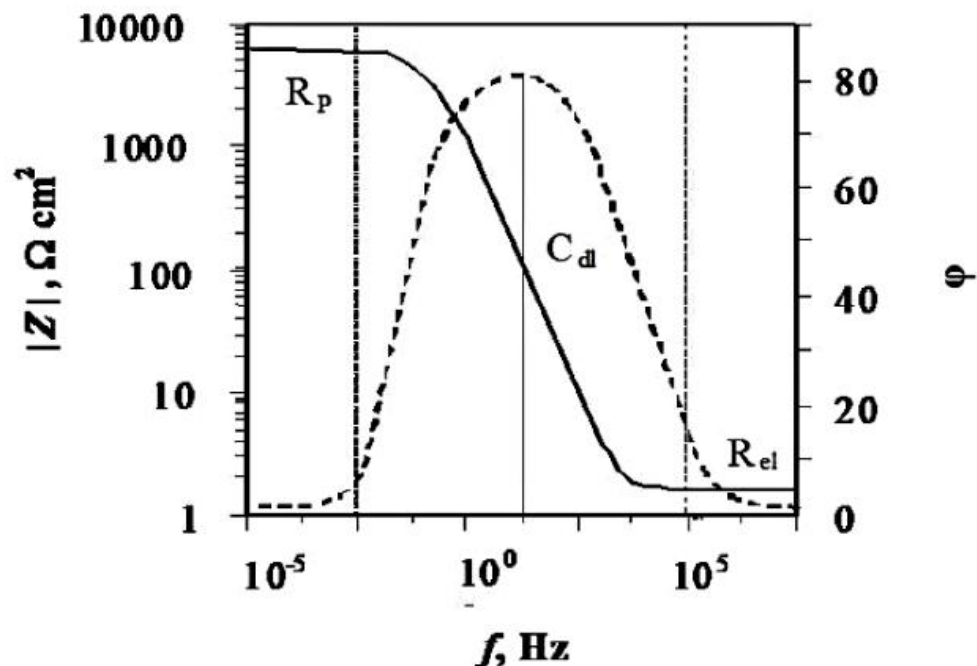
- Nyquistov prikaz: predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije (Z'') u odnosu na realnu komponentu impedancije (Z') za svaku pobudnu frekvenciju.



Slika 1.14. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra.¹⁹

Uočavamo da se prikazani dijagram sastoji od kapacitivne i induktivne petlje. Pri najvišim frekvencijama (oko 100 kHz) impedancija je uvjetovana Ohmskim otporom tj. dominira otpor elektrolita (R_{el}), pri srednjim vrijednostima frekvencije dominira otpor prijenosu naboja (R_{ct}), dok pri najnižim vrijednostima dominira polarizacijski otpor (R_p). Polarizacijski otpor (R_p) najčešće se dobiva ekstrapolacijom kapacitivne petlje na realnu os.

- Bodeov prikaz: prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznog kuta φ , o logaritmu frekvencije f .



Slika 1.15. Bodeov prikaz impedancijskog spektra.¹⁹

Bodeov prikaz predstavlja jako dobru nadopunu Nyquistovom prikazu. Koristan je u slučajevima kada je otežano modeliranje eksperimentalnih podataka u obliku Nyquistovog polukruga zbog velike disperzije točaka.¹⁸

Iz slike 1.15. možemo uočiti da pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor (R_p), dok pri višim frekvencijama dominira otpor elektrolita (R_{el}). Pomoću ovog prikaza može se odrediti i kapacitet dvosloja prema izrazu:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (27)$$

Na temelju svega navedenog možemo zaključiti da je elektrokemijska impedancijska spektroskopija vrlo moćna tehnika koja se koristi u sve većem broju različitih područja. Razlog tomu, prije svega, jest njezina jednostavna primjena koja se sastoji od: mjerenja impedancijskog spektra, modeliranja, matematičkog prilagođavanja te ekstrakcije parametara. Koristi se za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava. Neka od tih područja su: ispitivanje korozije i pasivizacije metala i legura, karakterizacija materijala uključujući kemijski modificirane materijale za elektrode u različitim elektrokemijskim

uređajima (kao što su galvanski i gorivni članci, elektrokemijski kondenzatori, kemijski senzori, biosenzori), kao i kontrola njihovog rada.²¹

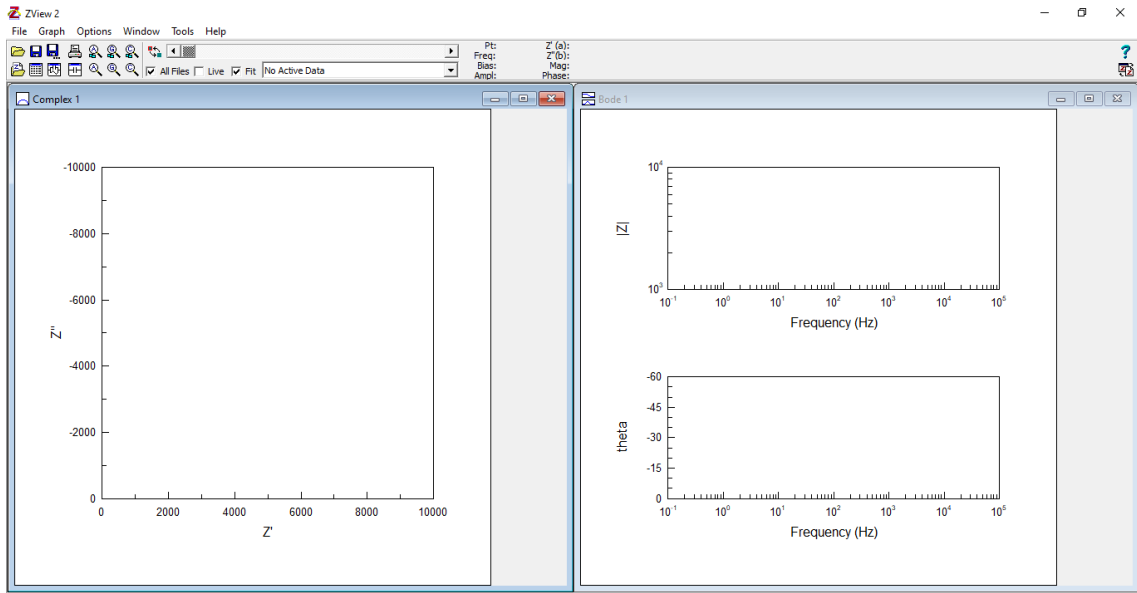
2. EKSPERIMENTALNI DIO

Prvi zadatak završnog rada je simulirati struja – potencijal odgovor elektrode od nikla za reakciju razvijanja vodika u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ za područje prenapona od -120 mV do -280 mV uz slijedeće parametre: nagib katodnog Tafelovog pravca 110 mV dec^{-1} , gustoća struje izmjene $1,7 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$.

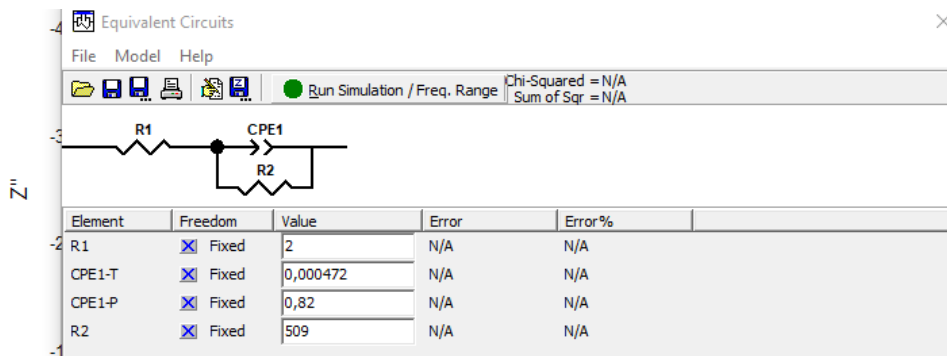
Za simuliranje struja - potencijal odgovora korišten je računalni program SigmaPlot ver. 10 za Windowse proizvođača Systat Software Inc. U programu, u tabličnom kalkulatoru, konstruirana je kolona s vrijednostima prenapona za reakciju razvijanja vodika (η_{HER}) od -120 mV do -280 mV , uz korak od 1 mV . Korištenjem jednadžbe (15) te zadanih vrijednosti nagiba katodnog Tafelovog pravca 110 mV dec^{-1} i gustoće struje izmjene $1,7 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ za navedene prenapone izračunata je pripadajuća vrijednostnost gustoće struje. Dobiveni rezultati prikazani su u obliku $\log j$ vs. η_{HER} ovisnosti.

Za simuliranje impedancijskog odziva nikla u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ za zadane prenapone i elemente ekvivalentnog električnog kruga korišten je računalni program ZView tvrtke Scribner Associates, Inc. Program je dio softvera koji se koristi za kontrolu potencioštata-galvanostata te analizatora frekvencija tvrtke Solartron.

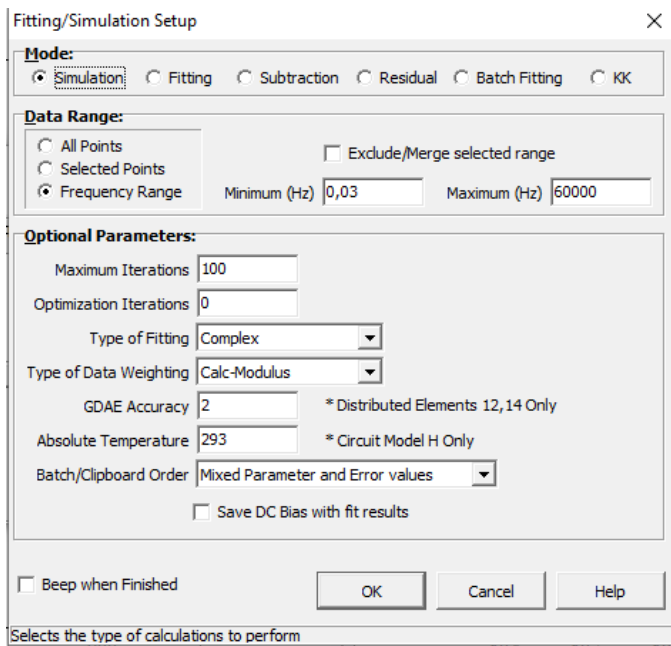
Za simuliranje impedancijskog odziva prvo je potrebno zadati ekvivalentni električni krug. To se radi dodavanjem elemenata i njihovim serijskim/paralelnim vezivanjem, te upisivanjem vrijednosti svakog elementa u pripadajuću tablicu. Kada se dobije željeni krug tada se u izborniku Model izabere Edit Fit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



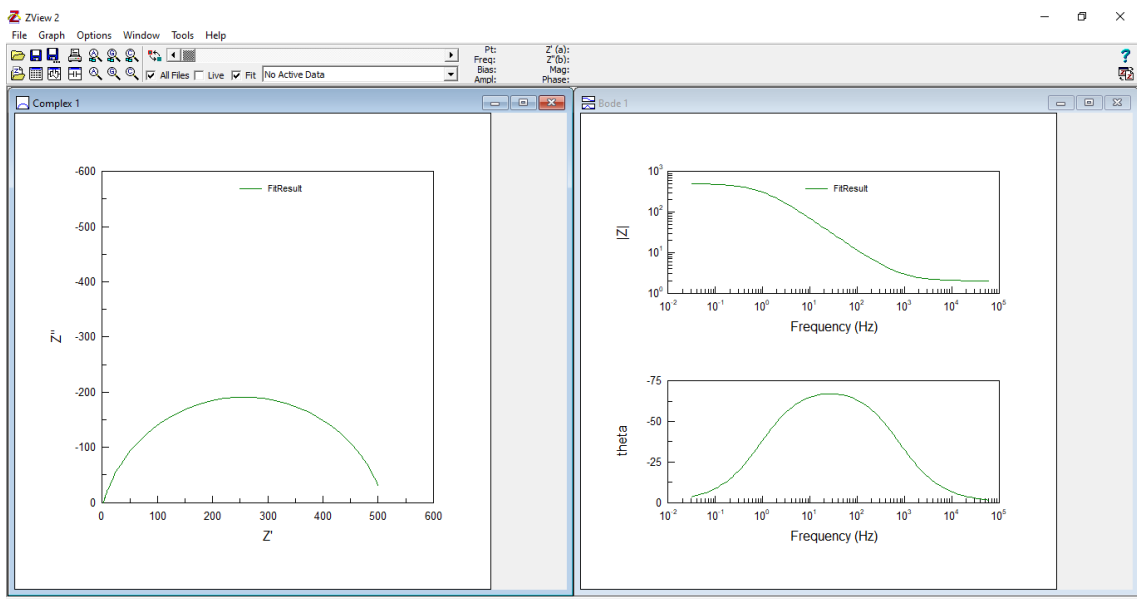
Slika 2.1. Početne postavke programa ZView.



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



Slika 2.3. Postavljanje parametara za simulaciju u programu ZView.

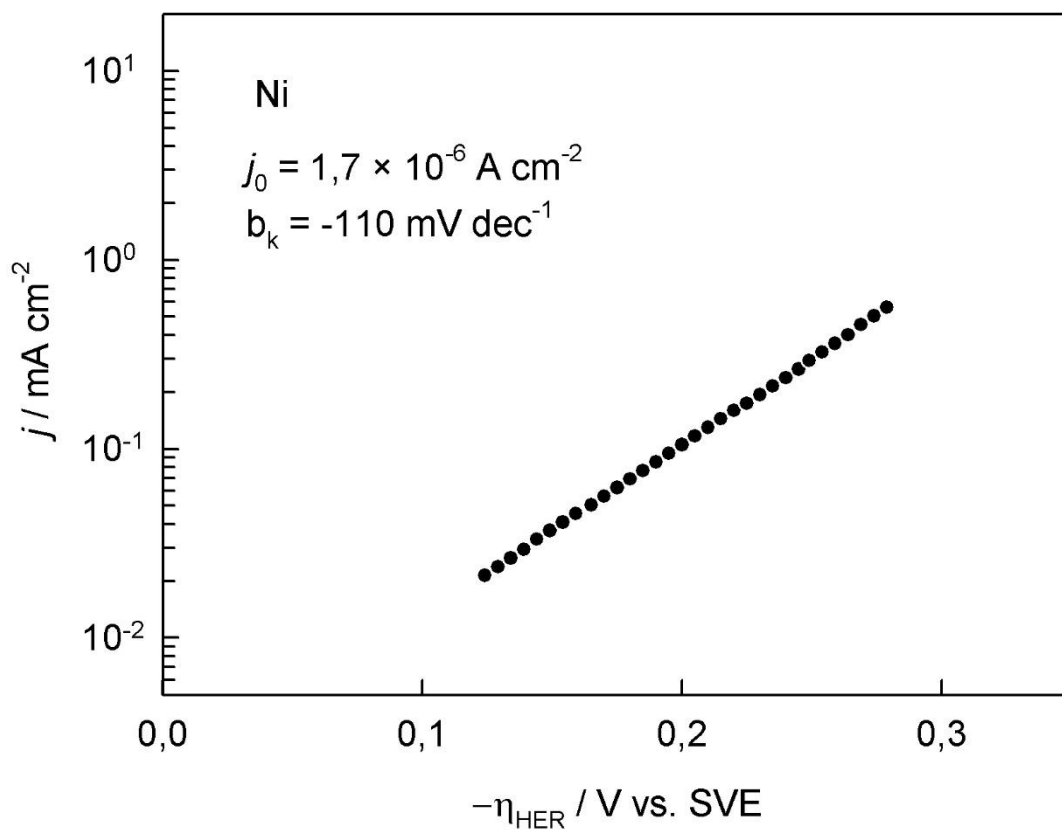


Slika 2.4. Crtanje simuliranih spektara u programu ZView.

3. REZULTATI

3.1. Linearna polarizacija

Metodom linearne polarizacije određuje se polarizacijski otpor ispitivanom uzorku pobuđivanjem elektrode linearnim porastom napona, dok se odziv prati kao promjena struje u ovisnosti o narinutom naponu.



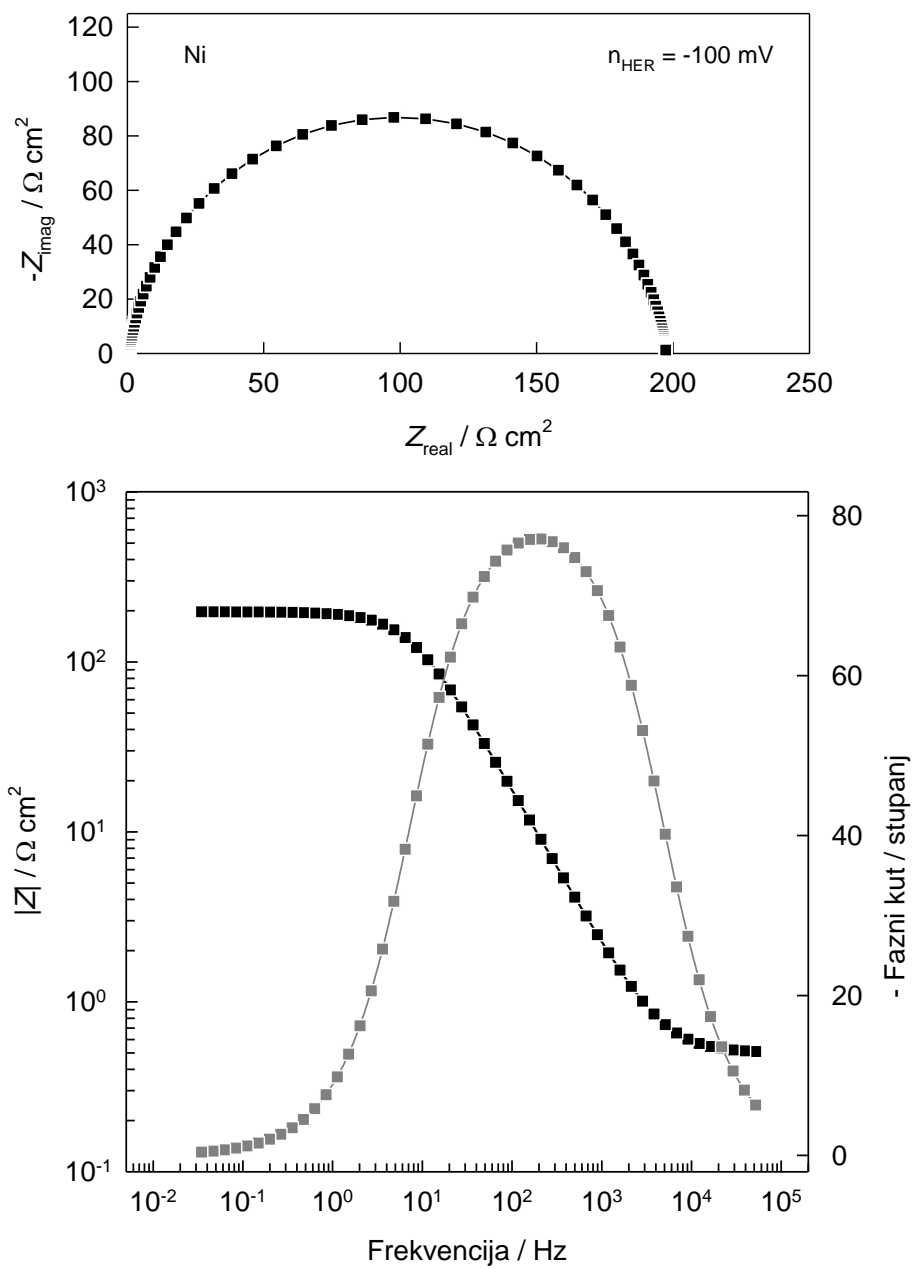
Slika 3.1. Tafelov prikaz ovisnosti gustoće struje ($j / \text{mA cm}^{-2}$) o prenaponu ($-\eta_{\text{HER}} / \text{V vs. SVE}$) za reakciju razvijanja vodika na elektrodi od nikla (Ni) u 1 mol dm^{-3} otopini NaOH.

3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

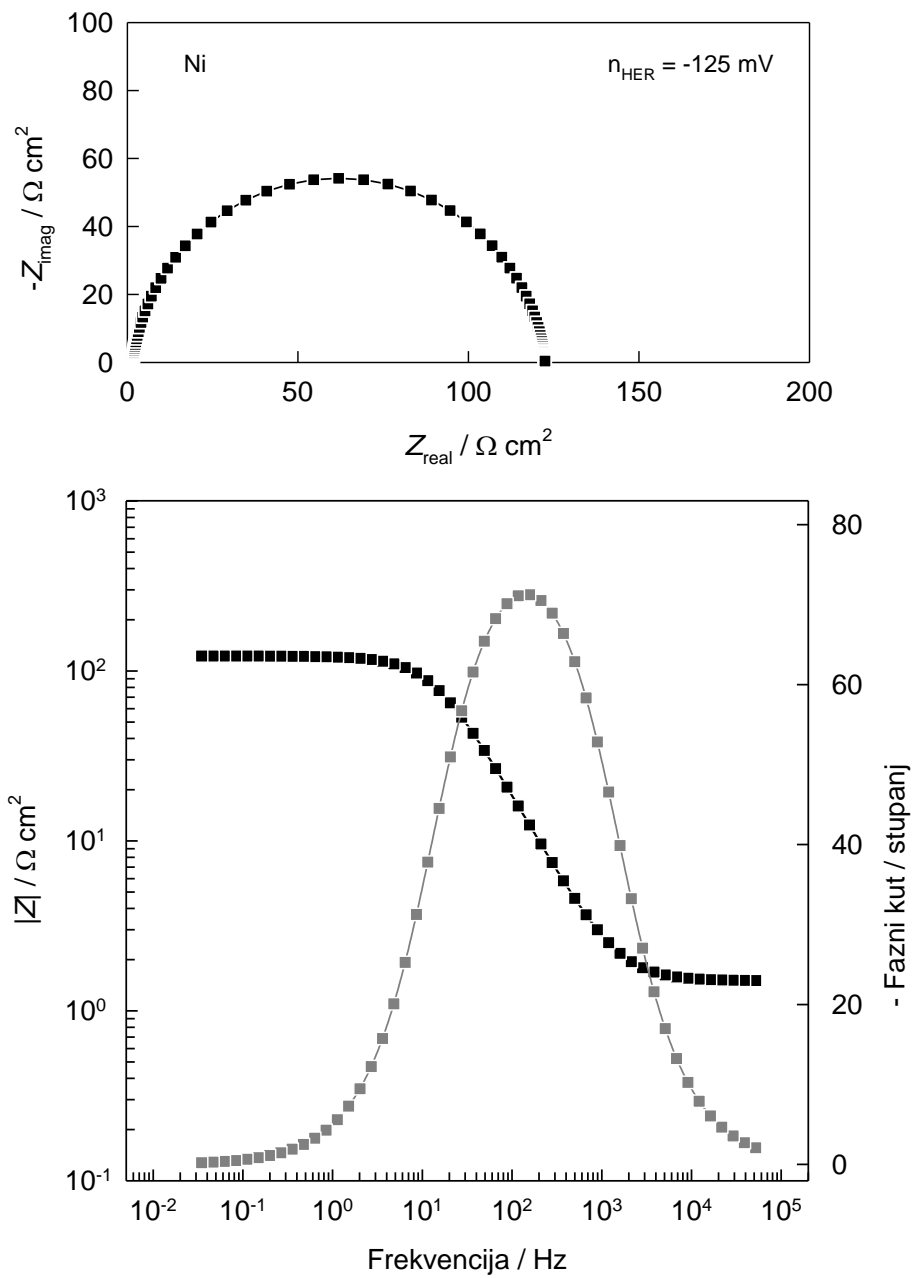
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je metoda koja se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.²¹ Ova metoda može nam pružiti točne kinetičke i mehanističke podatke.¹⁹ Na slikama koje su priložene u ovom poglavlju prikazani su simulirani elektrokemijski impedancijski spektri nikla u frekvencijskom području od 60 kHz do 30 mHz za različite prenapone za reakciju izdvajanja vodika u 1 mol dm⁻³ NaOH. Spektri su prikazani u Nyquistovom i Bodeovom prikazu. Brojčane vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga korištene za simuliranje odziva prikazane su u Tablici 3.2.1.

Tablica 3.1. Zadane vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga korištene za simuliranje odziva u 1 mol dm⁻³ otopini NaOH.

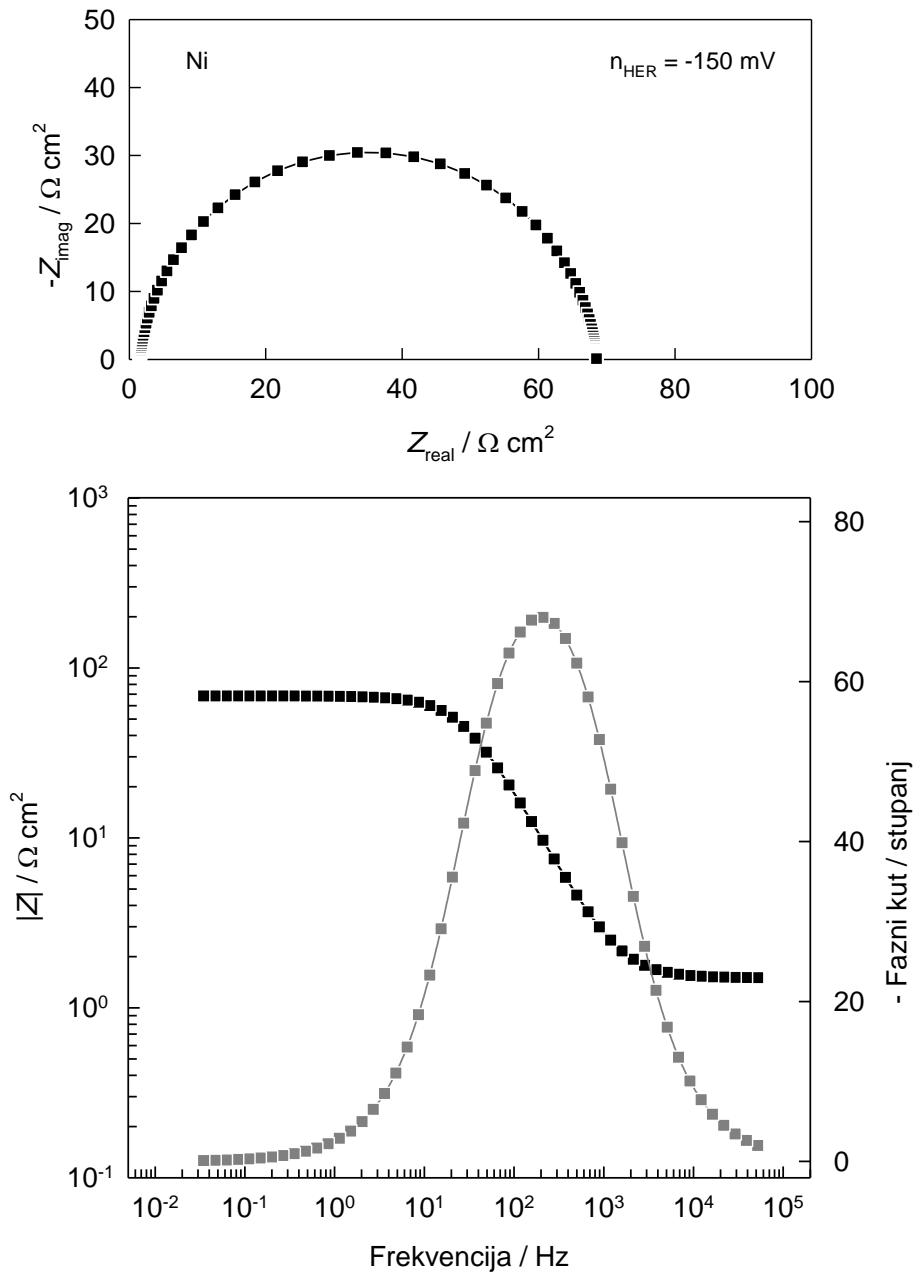
$-\eta_{\text{HER}} /$ mV	$R_{\text{el}} /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n	$R /$ $\Omega \text{ cm}^2$
100	1,5	150	0.92	197
125	1,5	135	0.93	121
150	1,5	124	0.94	67
175	1,5	113	0.94	38
200	1,5	100	0.95	22
225	1,5	89	0.96	14
250	1,5	100	0.94	10



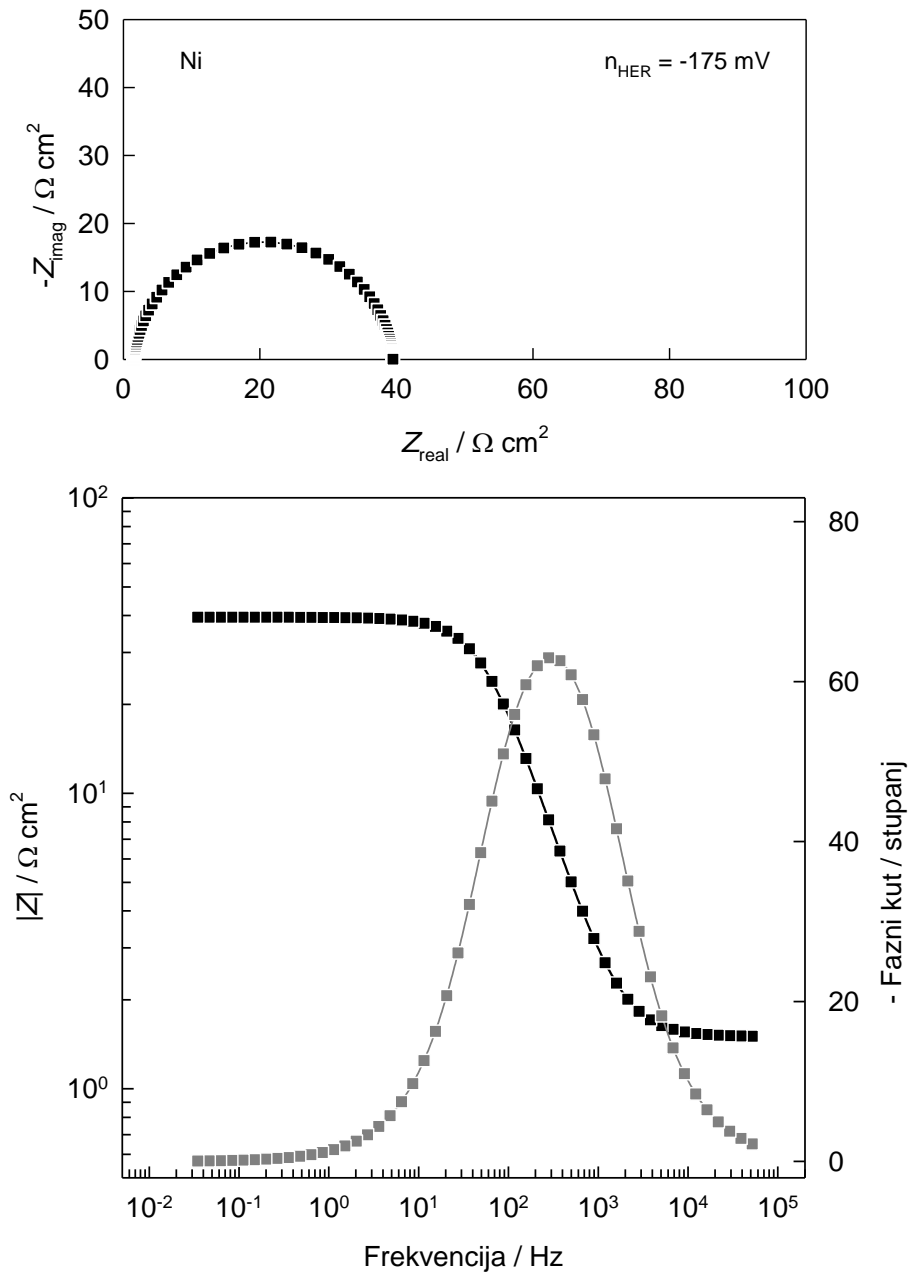
Slika 3.2. Nyquistov i Bodeov prikaz simuliranih elektrokemijskih impedancijskih spektara nikla u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} , $\eta_{\text{HER}} = -100 \text{ mV}$.



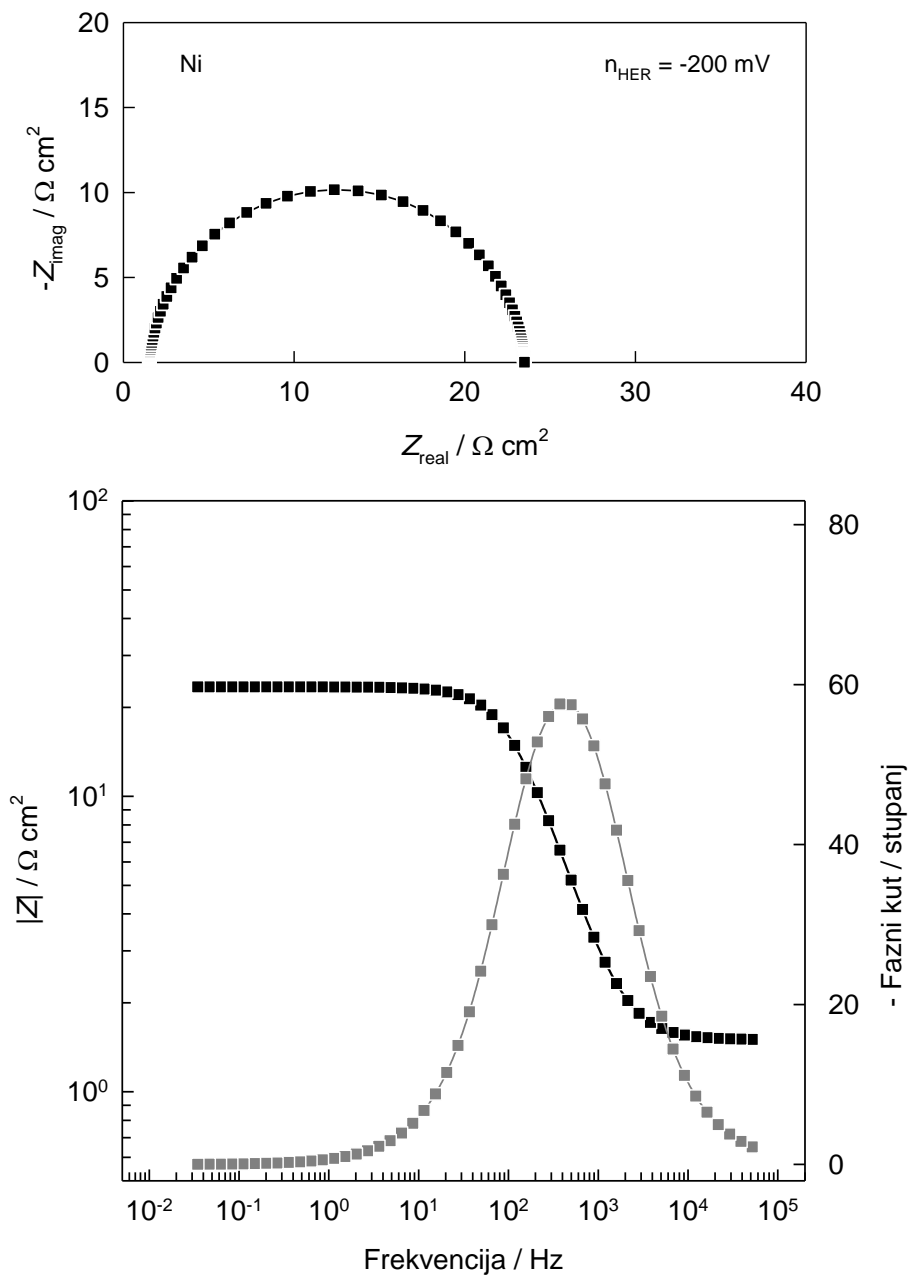
Slika 3.3. Nyquistov i Bodeov prikaz simuliranih elektrokemijskih impedancijskih spektara nikla u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} , $\eta_{\text{HER}} = -125 \text{ mV}$.



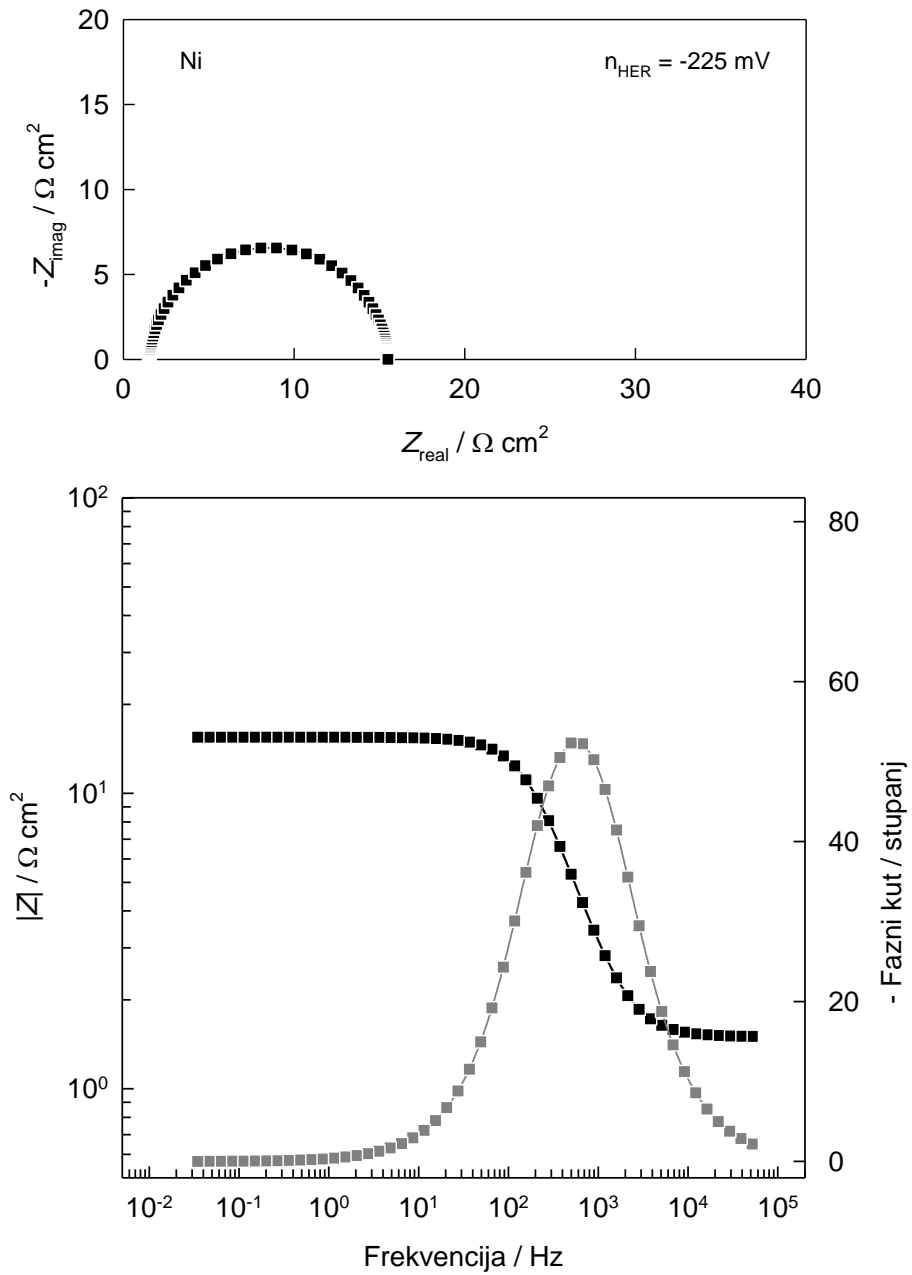
Slika 3.4. Nyquistov i Bodeov prikaz simuliranih elektrokemijskih impedancijskih spektara nikla u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm⁻³, η_{HER} = -150 mV.



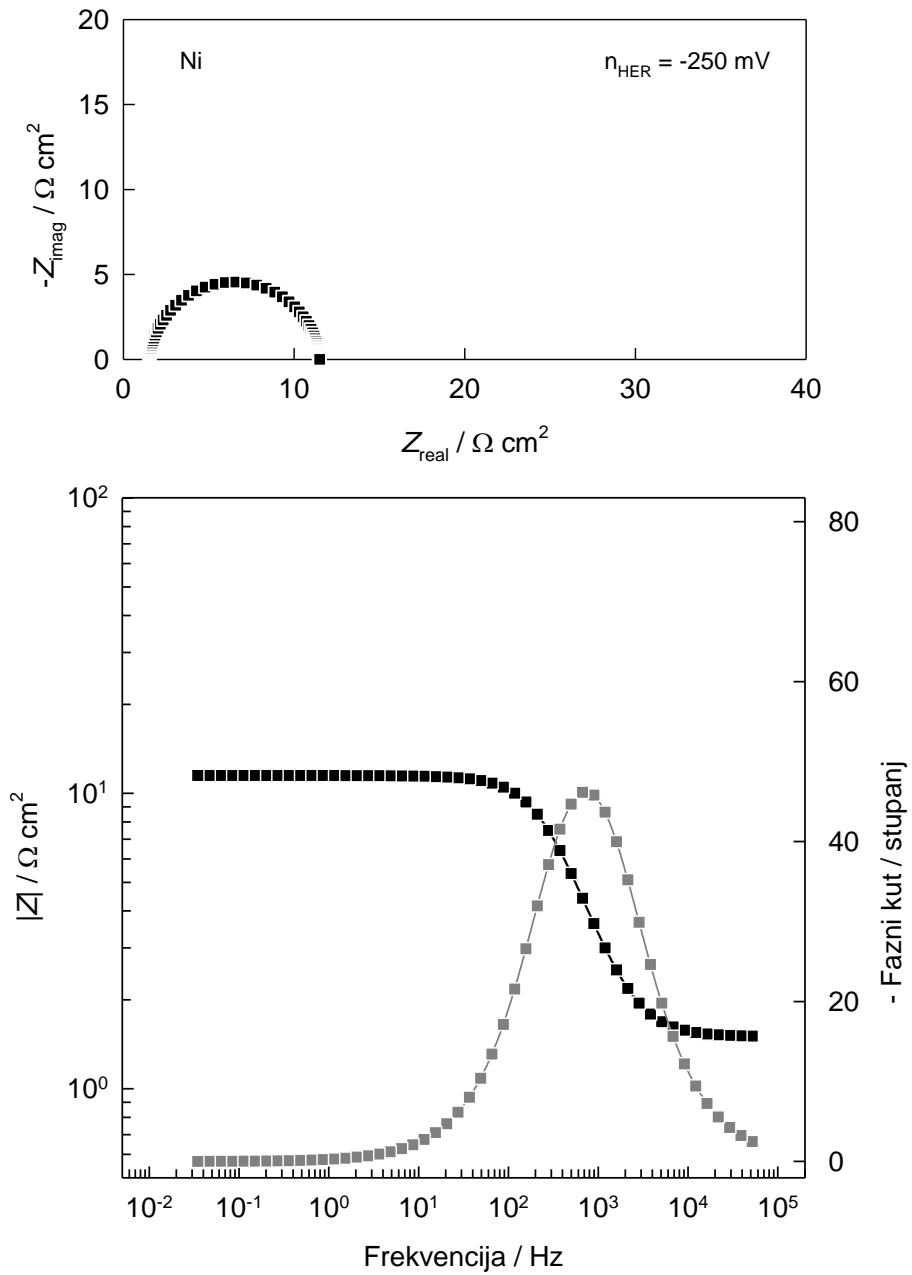
Slika 3.5. Nyquistov i Bodeov prikaz simuliranih elektrokemijskih impedancijskih spektara nikla u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} , $\eta_{\text{HER}} = -175 \text{ mV}$.



Slika 3.6. Nyquistov i Bodeov prikaz simuliranih elektrokemijskih impedancijskih spektara nikla u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} , $\eta_{\text{HER}} = -200 \text{ mV}$.



Slika 3.7. Nyquistov i Bodeov prikaz simuliranih elektrokemijskih impedancijskih spektara nikla u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} , $\eta_{\text{HER}} = -225 \text{ mV}$.

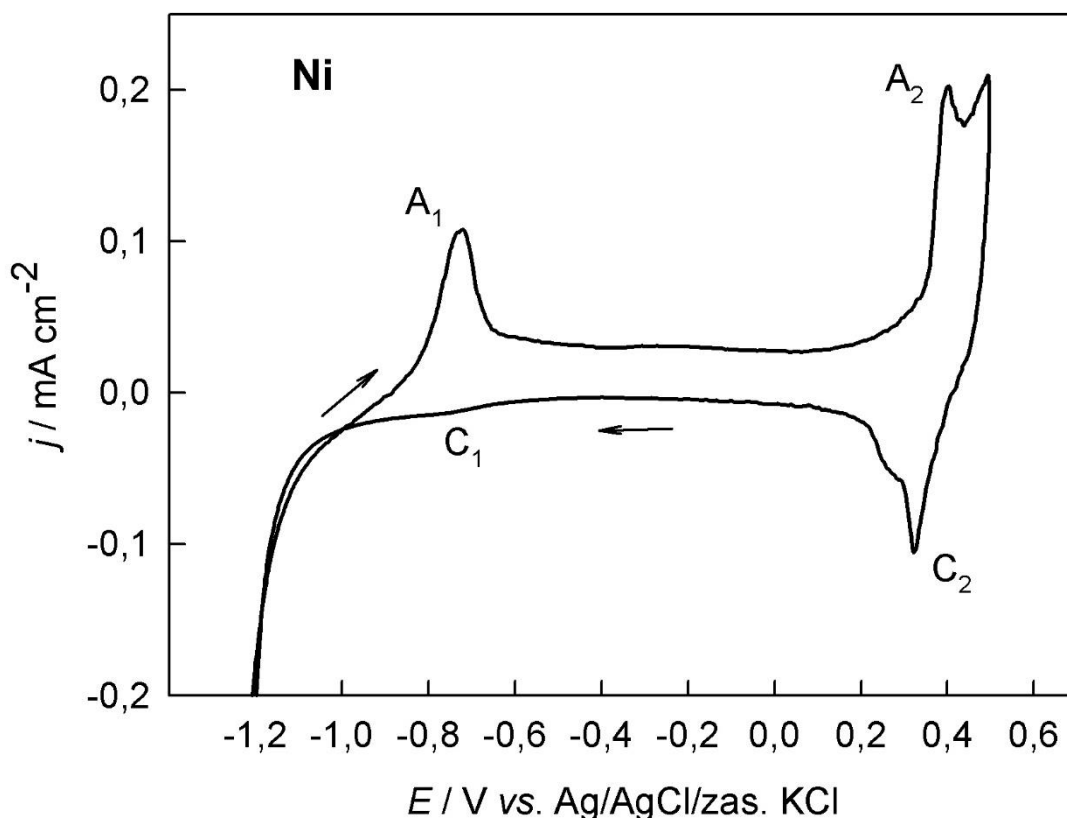


Slika 3.8. Nyquistov i Bodeov prikaz simuliranih elektrokemijskih impedancijskih spektara nikla u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} , $\eta_{\text{HER}} = -250 \text{ mV}$.

4. RASPRAVA

Prilikom istraživanja elektrokemijskog ponašanja nekog metala u elektrolitu uobičajeno je prvo snimiti ciklički voltamogram.

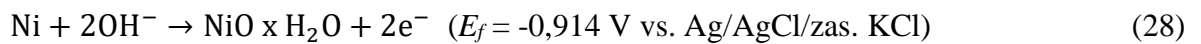
Na slici 4.1. prikazan je ciklički voltamogram Ni snimljen u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} koji je objavljen u radu Grubač – Sesar.²² Ciklički voltamogram snimljen je u širokom području potencijala počevši od potencijala $-1,55 \text{ V}$ do potencijala $0,5 \text{ V}$ prema Ag/AgCl/zasićeni KCl elektrodi ($+0,199 \text{ V}$ vs SVE). Voltamogram je snimljen brzinom promjenom potencijala $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



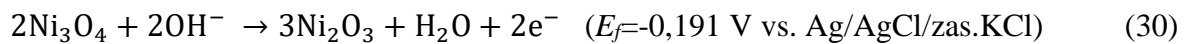
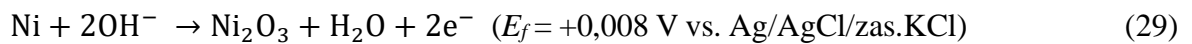
Slika 4.1. Ciklički voltamogram nikla snimljen u 1 mol dm^{-3} NaOH.²²

Na cikličkom voltamogramu uočljiva su dva anodna strujna vrha, A_1 i A_2 te odgovarajuća katodna strujna vrha C_1 i C_2 . 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 C_1 predstavlja redukciju nastalog $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ u elementarni nikal. Razvijanjem vodika dolazi do porasta katodne struje.

Iz literature je poznato da anodna polarizacijska krivulja nikla pokazuje područje primarne pasivacije u neutralnom i alkalnom području gdje nastaje hidratizirani oksid u kojem je nikal stupnja oksidacije +2. Potencijal E_f koji odgovara njegovom formiranju pri pH 14 je:



Strujni vrh A_2 vezan je s nastajanjem oksida nikla stupnja oksidacije +3:



Na potencijalima pozitivnijim od 0,5 V dolazi do razvijanja kisika na nastalim oksidima. U povratnom katodnom dijelu strujnog ciklusa dolazi do formiranja strujnog vrha C_2 koji odgovara redukciji Ni_2O_3 u NiO . Katodni strujni vrh C_1 odgovara redukciji NiO do Ni . Na potencijalima negativnijim od -1,2 V (Ag/AgCl/zasićeni KCl) dolazi do porasta katodne gustoće struje uslijed odvijanja reakcije razvijanja vodika.

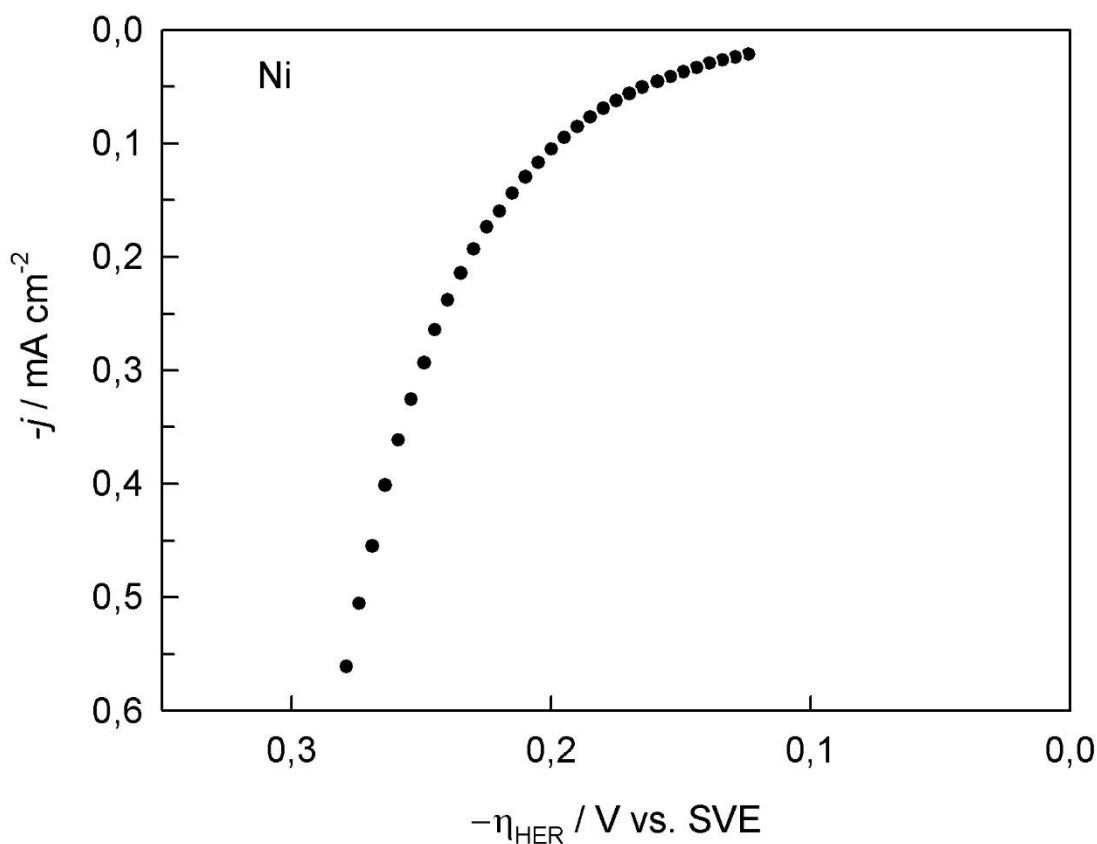
4.1. Linearna polarizacija

Zadatak završnog rada bio je simulirati struja – potencijal odgovor elektrode od nikla za reakciju razvijanja vodika u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ za područje prenapona od -120 mV do -280 mV uz slijedeće parametre: nagib katodnog Tafelovog pravca 110 mV dec^{-1} , gustoća struje izmjene $1,7 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$. Na osnovu zadatih podataka korištenjem Tafelove jednadžbe:

$$\eta = a + b_c \log j \quad (31)$$

simulirana je ovisnost gustoće struje o prenaponu za reakciju razvijanja vodika i prikazana je na slici 3.1.

Antilogaritmiranjem gustoće struje dobivena je ovisnost struje o prenaponu za reakciju razvijanja vodika u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} (slika 4.2.).

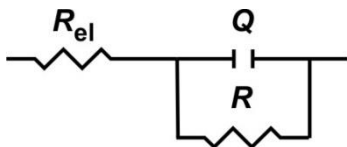


Slika 4.2. Simulacijom dobiveni odnos između struje i prenapona za reakciju razvijanja vodika na elektrodi od Ni u 1,0 M otopini NaOH.

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

4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Impedancijski spektri Ni u otopini 1 mol dm⁻³ NaOH simulirani su korištenjem električnog ekvivalentnog kruga koji je prikazan na slici 4.3.



Slika 4.3. Električni ekvivalentni krug korišten za simulaciju impedancijskih spektara nikla u 1 mol dm⁻³ NaOH.

Električni ekvivalentni krug sastoji se od otpora elektrolita (R_{el}) koji je serijski vezan s paralelnom kombinacijom konstantno faznog elementa (Q) i otpornika (R).

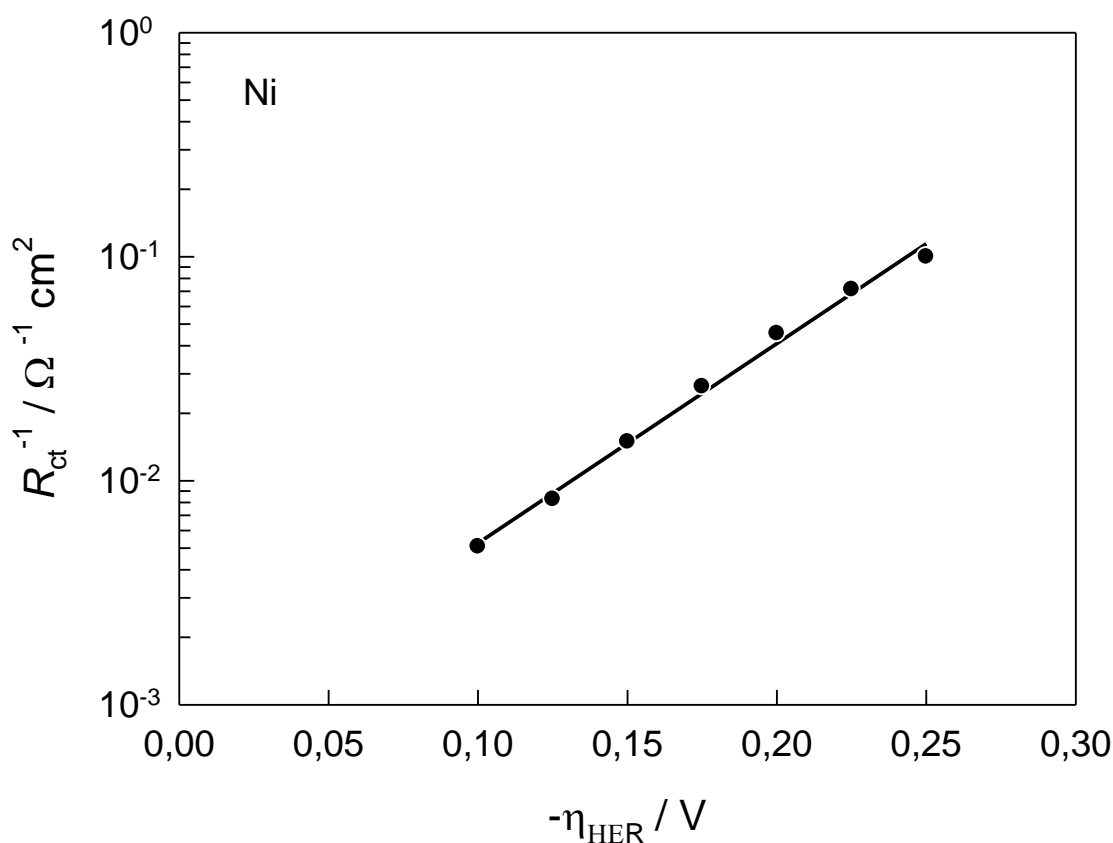
Impedancija konstantno faznog elementa izražena je jednačbom:

$$Z(\text{KFE}) = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (32)$$

Konstanta Q daje uvid u svojstva površine i elektroaktivne specije te je neovisna o frekvenciji, ω predstavlja kutnu frekvenciju, a n eksponent konstantnog faznog elementa KFE (ako je $n = 1$ KFE je kondenzator; $n = 0$ otpornik; $n = -1$ zavojnica).¹⁸

Prema zadanim vrijednostima konstantno faznog elementa ($n > 0,9$) jasno je da on opisuje kapacitet elektrokemijskog dvosloja, dok vrijednost R opisuje Faradayski otpor (R_f).

Recipročna vrijednost Faradayskog otpora u direktnoj je vezi s gustoćom struje razvijanja vodika na odgovarajućem prenaponu. Za Ni linearna ovisnost prenapona o logaritmu recipročne vrijednosti Faradayskog otpora prikazana je na slici (4.4.).



Slika 4.4. Linearna logaritma recipročne vrijednosti faradajskog otpora o prenaponu za reakciju razvijanja vodika za nikal.

Gustoća struje izmjene iznosi $3,98 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ te je određena iz odsječka pravca sa slike 4.4. na prenaponu nula prema jednažbi:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial j}\right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{RT}{zF} \frac{1}{j_0} = \frac{1}{R_f} \quad (33)$$

Nagib pravca na slici 4.4. predstavlja katodni Tafelov nagib određen iz impedancijskih mjerenja i iznosi 112 mV dec^{-1} .

Već je izneseno da konstantno fazni element opisuje kapacitet elektrokemijskog dvosloja. Uobičajena vrijednost kapaciteta elektrokemijskog dvosloja glatke metalne površine iznosi $20 \mu\text{F cm}^{-2}$. Pretpostavljajući da je vrijednost Q jednaka kapacitetu može se odrediti faktor hrapavosti (r) površine metala. Za Ni r iznosi 3,1. Koristeći ovu vrijednost korigirana je gustoća struje izmjene i ona iznosi $1,28 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$.

5. ZAKLJUČCI

Iz literature je poznato da su nikal i njegove legure djelotvorni katalizatori za reakciju razvijanja vodika u lužnatom mediju. Najbolji katalizator za ovu reakciju je platina, ali njezina cijena i dostupnost razlog su traženja i razvoja novih katalizatora prihvatljivih svojstava.

Koristeći zadane vrijednosti nagiba katodnog Tafelovog pravca (-110 mV dec^{-1}) i gustoće struje izmjene ($1,7 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$) te korištenjem Tafelove jednadžbe simulirana je struja – potencijal karakteristika nikla za reakciju razvijanja vodika u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ za područje prenapona od -120 mV do -280 mV . Primjenom tabličnog kalkulatora simulirana je ovisnost logaritma gustoće struje o prenaponu, dok je antilogaritmiranjem gustoće struje dobivena struja – potencijal karakteristika nikla za reakciju razvijanja vodika.

Simulacija impedancijskih odziva nikla za reakciju razvijanja vodika u otopini NaOH koncentracije 1 mol dm^{-3} na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ za područje prenapona od -100 mV do -250 mV provedena je uporabom jednostavnog Randelsovog električnog ekvivalentnog kruga i računalog programa ZView. Impedancijski odzivi prikazani su u Nyquistovom i Bodeovom prikazu.

Analizom je utvrđena linearna ovisnost logaritma recipročne vrijednosti faradajskog otpora o prenaponu za reakciju razvijanja vodika te je određena vrijednost gustoće struje izmjene ($3,98 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$). Iz vrijednosti kapaciteta elektrokemijskog dvosloja procijenjena je hrapavost površine Ni (r). Korištenjem hrapavosti površine određena stvarna (intrinzična) gustoća struje izmjene i ona iznosi $1,28 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. Nagib katodnog Tafelovog pravca određen iz impedancijskih mjerenja iznosi -112 mV dec^{-1} .

Na temelju nagiba katodnog Tafelovog pravca može se zaključiti da se reakcija razvijanja vodika na niklu odvija Volmer – Heyrovsky mehanizmom gdje spori stupanj reakcije predstavlja reakcija Heyrovsky, odnosno reakcija desorpcije vodika.

LITERATURA

1. N. Mahmood, Y. Yao, J. W. Zhang, L. Pan, X. Zhang, J. J. Zou, Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions, *Adv. Sci.*, 5, (2017), 1-7.
2. C. Lupi, A. Dell'Era, M. Pasquali, Nickel-cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, (2009), 2101-2106.
3. P. Krolo, P. Dabić, D. Barbir, Oksidacijski i reduksijski procesi u elektrokemijskim postupcima, *Praktikum iz tehnoloških procesa anorganske industrije*, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
4. L. Magdić, Eksperimentalno ispitivanje značajki svežnja PEM elektrolizatora, *Završni rad*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2020.
5. URL:<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/26/PEMelectrolysis.jpg/800px-PEMelectrolysis.jpg>. (pristup 30. travnja 2020.).
6. <https://www.electrochem.org/wp-content/uploads/2019/04/Sheela-Berchmans-on-Volcano-Plots-and-Electrocatalysis.jpg> (pristup 5. svibnja 2020.).
7. S. Gudić, *Elektrokemija*, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016, 89-90.
8. M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.
9. URL:https://mycourses.aalto.fi/pluginfile.php/621018/mod_book/chapter/957/Volcano%20plot.png (pristup 5. svibnja 2020.).
10. X. Yu, J. Zhao, L. R. Zheng, Y. Tong, M. Zhang, G. Xu, C. Li, J. Ma, G. Shi, Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media; Alpha- or Beta Nickel Hydroxide on the Surface of Platinum?, *ACS Energy Lett.*, 3, (2018), 237-244.
11. J. Mahmood, F. Li, S. M. Jung, M. S. Okyay, I. Ahmad, S. J. Kim, N. Park, H. Y. Jeong, J. B. Baek, An efficient and pH-universal ruthenium-based catalyst for the hydrogen evolution reaction, *Nature Nanotech.*, 12, (2017), 441-446.

-
12. I. Filipović, S. Lipanović, Nikal, Mira Herak (ur.), *Opća i anorganska kemija*, II dio, VI izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1987, 1041–1046.
 13. D. Kolbah, *Relativne atomske mase elemenata*, K. Humski (ur.), *Priručnik za kemičare*, III prerađeno izdanje, SKTH – „Kemija u industriji“, Zagreb, 1986, 2.
 14. URL: https://pt.kle.cz/hr_HR/nikal.html. (pristup 10. svibnja 2020.).
 15. URL: https://lightcat-files.s3.amazonaws.com/problem_images/02e15059d9de8722-1564601030196.jpg. (pristup 6. svibnja 2020.).
 16. URL: https://www.mining-technology.com/wp-content/uploads/sites/8/2019/10/shutterstock_1447266653.jpg. (pristup 7. svibnja 2020.).
 17. URL: <https://docplayer.gr/76236794-Voltametrijske-i-potenciometrijske-tehnike-elektrokemijska-kvarc-kristalna-nano-vaga.html>. (07.05.2020.)
 - 18.A. Sesar, *Elektrokatalitička aktivnost Ni-Co slitine za reakciju izdvajanja vodika*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017, str. 19-30.
 19. J. Radošević, *Vježbe iz elektrokemije*, Skripta za internu uporabu, Kemijsko – tehnološki fakultet sveučilišta u Splitu, Split, 2007.
 20. H. Otmačić Ćurković, *Konstruktivski materijali i zaštita*, Interna skripta za vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2008, str. 12-15, 24-31.
 21. A. Matošević, *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija*, Preddiplomski studij kemije, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2015.
 22. Z. Grubač, A. Sesar, *Electrocatalytic Activity of the Ni_{57.3}Co_{42.7} Alloy for the Hydrogen Evolution*, *Croat. Chem. Acta*, 2017, 90, 273-280.