

# Elektrokatalizatori na osnovi nikla i prijelaznih metala za dobivanje zelenog vodika

---

Komparić, Leona

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:031897>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

**Leona Komparić**

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Leona Komparić**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 25. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Ante Jukić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Jozefina Katić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Fabio Faraguna, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 30. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ  
PRIMIENJENA KEMIJA

**Leona Komparić**

**ELEKTROKATALIZATORI NA OSNOVI NIKLA I  
PRIJELAZNIH METALA ZA DOBIVANJE ZELENOG  
VODIKA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Ante Jukić

izv. prof. dr. sc. Jozefina Katić

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Fabio Faraguna (zamjena)

Zagreb, rujan 2024.

*Zahvaljujem svom mentoru, prof. dr. sc. Anti Jukiću, na prenesenom znanju i stručnom vodstvu tijekom izrade mog završnog i diplomskog rada. Posebno cijenim njegovu podršku prilikom prijave na doktorate, kao i priliku da izradim diplomski rad na tematiku koja mi je omogućila dublje istražiti područje od mog interesa, kojemu se namjeravam i dalje posvetiti u svojem budućem radu.*

*Zahvaljujem izravnoj voditeljici rada, izv. prof. dr. sc. Jozefini Katić, na brižnosti i svim uputama tijekom izrade mog diplomskog rada. Posebno cijenim sve razgovore, sastanke i pruženu pomoć, kao i neizmjernu podršku i vodstvo prilikom pripreme prezentacije za 13. Simpozij mladih elektrokemičara.*

*Put do završetka studija nije jednostavan, pun je uspona i padova, stoga posebno hvala mojim roditeljima, mami Ani i tati Tacijanu, na bezuvjetnoj podršci i ohrabrenju da uvijek slijedim svoje snove i nikada ne odustajem. Neizmjerno sam zahvalna što ste mi omogućili da biram vlastiti put, slijedim svoje srce i intuiciju, naučili da postavljam pitanja i tražim dublje razumijevanje svijeta oko sebe. Zahvaljujem i svojem bratu Tristanu, što me uvijek dočekao s osmijehom i zagrljajem kada mi je to bilo najviše potrebno. Hvala ti za sve razgovore, svaku šalu i toplu riječ, što me podsjećaš na ljepotu života.*

*Zahvaljujem svim kolegama s kojima sam dijelila studentske dane, predavanja i čari studentskog života. Posebno hvala mojim prijateljicama Neli i Andrei koje su bile uz mene na svakom koraku studija, hvala na svakoj riječi ohrabrenja, motivaciji i što ste vjerovale u mene. Hvala Neli, s kojom sam od samog početka, polagala svaki ispit, dijelila svaki uspjeh, svaki pad, suze i sretne trenutke. Hvala Andrei na motivaciji, razumijevanju i beskrajnim razgovorima o životu.*

*Život piše čudne priče, tijekom moje posljednje godine studija, postao si važan dio mojeg života. Hvala Nikoli na svim zajednički provedenim satima, igrajući, gledajući filmove, razgovarajući ili učeći. Hvala ti na razumijevanju i podršci u teškim trenucima. Hvala ti na svakom zagrljaju, trenutku, naučenoj lekciji i pomoći u svakom aspektu života.*

# SAŽETAK

## ELEKTROKATALIZATORI NA OSNOVI NIKLA I PRIJELAZNIH METALA ZA DOBIVANJE ZELENOG VODIKA

Fokus ovoga rada je razvoj i proučavanje elektrokatalizatora na osnovi nikla i prijelaznih metala za poboljšanje učinkovitosti proizvodnje zelenog vodika. S obzirom na globalnu potrebu za smanjenjem emisija stakleničkih plinova i prijelaz na održive izvore energije, zeleni vodik postaje ključan element u dekarbonizaciji energetskog sektora. Cilj ovoga rada je ispitati utjecaj obrade površine materijala i geometrije sustava na katalitičku aktivnost različitih materijala za reakciju razvijanja vodika (r.r.v.) u alkalnim uvjetima.

Eksperimentalni dio obuhvaća ispitivanje katalitičke aktivnosti materijala poput nikla, platine i legure kobalta, kroma i molibdena (CoCrMo), primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) i polarizacijskih mjerenja. Eksperimenti su izvedeni u standardnom troelektrodnom sustavu u 1 M otopini NaOH (pH = 14) pri sobnoj temperaturi.

Normalizacija površine elektrokatalizatora na elektrokemijski aktivnu površinu omogućila je točniju procjenu njihove učinkovitosti i usporedbu katalizatora različitih materijala i morfoloških karakteristika.

Rezultati su pokazali da platina, prema kinetičkim parametrima, ima najbolju katalitičku aktivnost, pri čemu se reakcija odvija putem Volmer-Heyrovsky mehanizma. Polirana platinska rotirajuća disk-elektroda (RDE) pokazala je bolju učinkovitost u usporedbi s nepoliranom, što ukazuje na utjecaj obrade površine na katalitičku aktivnost materijala. Nikal i legura CoCrMo pokazali su slične katalitičke karakteristike, s reakcijom koja slijedi Volmer-Tafelov mehanizam, pri čemu Volmerov korak određuje ukupnu brzinu reakcije.

**Ključne riječi:** reakcija razvijanja vodika (r.r.v.), elektrokataliza, alkalni uvjeti, Pt, Ni, legure kobalta

## ABSTRACT

### ELECTROCATALYSTS BASED ON ALLOYS OF NICKEL AND TRANSITION METALS FOR GREEN HYDROGEN PRODUCTION

The focus of this work is the development and study of nickel-based and transition metal-based electrocatalysts to improve the efficiency of green hydrogen production. Given the global need to reduce greenhouse gas emissions and transition to sustainable energy sources, green hydrogen is becoming a key element in the decarbonization of the energy sector. The aim of this work is to examine the impact of material surface treatment and system geometry on the catalytic activity of different materials for the hydrogen evolution reaction (HER) under alkaline conditions.

The experimental part involves testing the catalytic activity of materials such as nickel, platinum and cobalt-chromium-molybdenum alloy (CoCrMo) using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization measurements. The experiments were conducted in a standard three-electrode system in a 1 M NaOH solution (pH = 14) at room temperature.

Normalizing the electrocatalyst surface to an electrochemically active surface allowed for a more accurate assessment of their efficiency and comparison of catalysts with different materials and morphological characteristics.

The results showed that platinum, based on kinetic parameters, has the best catalytic activity, with the reaction proceeding via the Volmer-Heyrovsky mechanism. The polished platinum RDE demonstrated better efficiency compared to the unpolished one, indicating the influence of surface treatment on the catalytic activity of the material. Nickel and the CoCrMo alloy exhibited similar catalytic characteristics, with the reaction following the Volmer-Tafel mechanism, where the Volmer step determines the reaction rate.

**Keywords:** hydrogen evolution reaction (HER), electrocatalysis, alkaline conditions, Pt, Ni, cobalt alloys

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	2
<b>2.1. Vodikova ekonomija</b> .....	2
<b>2.2. Elektroliza</b> .....	4
2.2.1. Elektroliza vode .....	4
2.2.2. Tehnologije elektrolize vode .....	7
2.2.2.1. Alkalna elektroliza vode.....	7
2.2.2.2. Elektroliza vode s protonski vodljivom membranom (PEM).....	9
2.2.2.3. Elektroliza vode s anionski provodnom membranom (AEM).....	10
2.2.2.4. Elektroliza vode s čvrstofaznim oksidnim elektrolitom (SOEC).....	12
<b>2.3. Kinetika elektrokemijskih procesa</b> .....	13
2.3.1. Kinetika elektroda.....	13
2.3.2. Elektrokemijske reakcije.....	17
2.3.3. Elektrokataliza .....	19
2.3.4. Reakcija razvijanja vodika.....	20
2.3.5. Vulkanska krivulja .....	22
2.3.6. Elektrokatalizatori.....	24
2.3.6.1. Materijali elektrokatalizatora .....	26
2.3.6.2. Korelacija između elektronske strukture i katalitičke izvedbe elektrokatalizatora.....	27
2.3.6.3. Platina.....	28
2.3.6.4. Trijada željeza.....	28
2.3.6.5. Nikal.....	29
2.3.6.6. Kobalt.....	30
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	31
<b>3.1. Elektrokemijski reaktor</b> .....	31
<b>3.2. Elektrode</b> .....	32
3.2.1. Radna elektroda.....	32
3.2.2. Referentna elektroda .....	33
3.2.3. Protuelektroda .....	33



<b>3.3. Elektrolit</b> .....	34
<b>3.4. Mjerne tehnike</b> .....	34
3.4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	34
3.4.1.1. <i>Prikaz podataka elektrokemijske impedancijske spektroskopije</i> .....	35
3.4.2. Polarizacijska mjerenja .....	38
3.4.3. Provedba mjerenja.....	38
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	40
<b>4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija</b> .....	40
4.1.1. Ispitivanje Pt elektroda.....	40
4.1.1.1. <i>Ispitivanje utjecaja pripreme površine (Pt RDE nepolirana i Pt RDE polirana elektrode)</i> .....	40
4.1.1.2. <i>Ispitivanje utjecaja geometrije površine (Pt RDE nepolirana i Pt elektrode)</i> .....	45
4.1.2. Ispitivanje Ni elektroda.....	47
4.1.3. Ispitivanje CoCrMo elektroda.....	50
<b>4.2. Analiza rezultata pomoću električnog ekvivalentnog kruga (EEK)</b> .....	54
4.2.1. Elementi električnog ekvivalentnog kruga (EEK) .....	55
<b>4.3. Modeliranje EIS podataka pomoću električnog ekvivalentnog kruga (EEK)</b> .....	57
<b>4.4. Polarizacijska mjerenja</b> .....	68
<b>4.5. Normalizacija na stvarnu površinu</b> .....	72
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	79
<b>LITERATURA</b> .....	81
<b>ŽIVOTOPIS</b> .....	86

## 1. UVOD

Rastuća potražnja za energijom i emisije stakleničkih plinova zahtijevaju održive alternative fosilnim gorivima. Kako bi ublažile klimatske promjene, zemlje su postavile ciljeve potpune dekarbonizacije do 2050. godine, s fokusom na obnovljive izvore energije i čiste energente poput zelenog vodika. [1]

Vodik, najzastupljeniji element u prirodi, već se desetljećima koristi kao gorivo, a njegova potražnja značajno raste. Danas se u industriji najčešće proizvodi sivi vodik postupkom parnog reformiranja prirodnog plina, koji emitira velike količine ugljičnog dioksida. Međutim, vodik se može proizvoditi i iz obnovljivih izvora, ovisno o načinu proizvodnje se klasificira u plavi, sivi, smeđi, crni i zeleni vodik. [2]

Zeleni vodik, dobiven elektrolizom vode uz korištenje obnovljive energije, nudi veliki potencijal za dekarbonizaciju energetskega sektora, osobito uz proizvodnju iz obnovljivih izvora energije poput energije sunca ili vjetra.

Ovo istraživanje usmjereno je na poboljšanje učinkovitosti reakcije razvijanja vodika (r.r.v.) razvojem elektrokatalizatora na osnovi nikla i prijelaznih metala u alkalnim uvjetima. Iako su materijali na bazi platine prepoznati kao najdjelotvorniji katalizatori za r.r.v., njihova visoka cijena potiče istraživanja u smjeru pronalaska jeftinijih, ali učinkovitih alternativa poput nikla i legure kobalta, kroma i molibdena. Cilj je ispitati katalitičku aktivnost ovih materijala te analizirati utjecaj obrade površine i geometrije sustava na kinetiku reakcije razvijanja vodika, kako bi se poboljšala učinkovitost katalizatora bez plemenitih metala i time omogućila ekonomski održiva proizvodnja zelenog vodika.

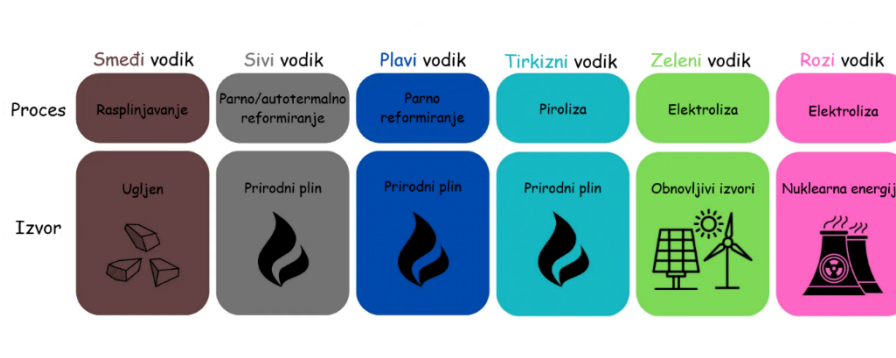
## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Vodikova ekonomija

Globalna potrošnja energije, emisije stakleničkih plinova i zagađenje zraka nastavljaju rasti, što zahtijeva razvoj i primjenu novih alternativa fosilnim gorivima. Povećanje emisija stakleničkih plinova i ovisnost o fosilnim izvorima energije, ključni su razlozi za prelazak na nove izvore i poticanje industrije na ulaganje u razne tehnologije. [1] Kako bi se ublažile posljedice klimatskih promjena, dekarbonizacija planeta postala je jedan od glavnih ciljeva koje su zemlje diljem svijeta postavile za 2050. godinu. Dekarbonizacija predviđa drugačiji svijet u 2050. godini: pristupačniji, učinkovitiji i održiviji, a pokreće ga čista energija poput zelenog vodika. [3]

Vodik je najzastupljeniji kemijski element u prirodi te se od početka 19. stoljeća koristi kao gorivo za automobile, zrakoplove i svemirske brodove. Prema Međunarodnoj agenciji za energiju (IEA, *engl.* International Energy Agency), globalna potražnja za vodikom kao gorivom utrostručila se od 1975. godine i dosegla više od 70 milijuna tona godišnje u 2018. godini. [3]

Vodik se može proizvesti iz različitih izvora sirovina uključujući obnovljive i neobnovljive izvore. Ovisno o tehnologiji proizvodnje, izvoru energije i utjecaju na okoliš, vodik se može razvrstati u različite nijanse boja, tj. plavu, sivu, smeđu, crnu i zelenu što je prikazano na *Slici 1.*

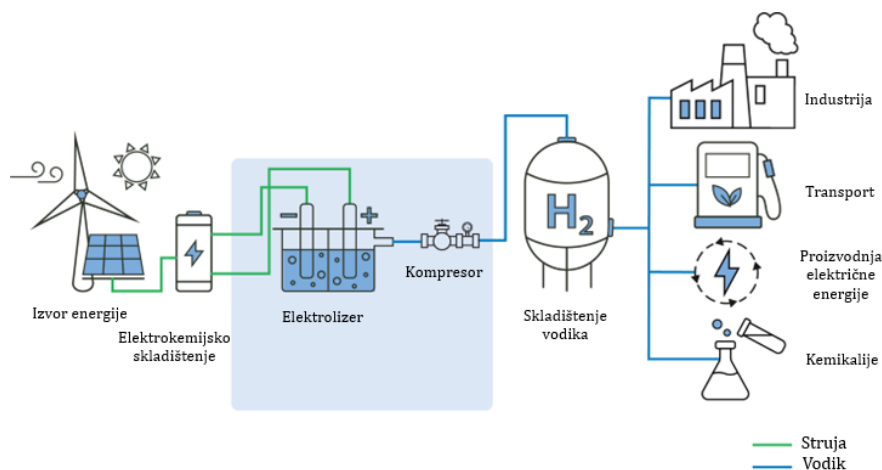


*Slika 1. Prikaz podjele vodika prema bojama s obzirom na proces proizvodnje i izvor energije [2]*

Zeleni vodik proizvodi se procesom elektrolize vode, a električna energija potrebna za provedbu procesa dobiva se iz obnovljivih izvora. Za razliku od ugljena i nafte, zeleni vodik, predstavlja čisti izvor energije jer kao produkt nastaje samo vodena para i energija se proizvodi bez emisije ugljičnog dioksida u atmosferu.

Energija sunca i vjetra, zahvaljujući njihovoj širokoj dostupnosti, pogodni su obnovljivi izvori energije za proizvodnju vodika elektrolizom vode. Kombinacija obnovljive energije s elektrolizom vode omogućava pohranjivanje viška električne energije u obliku vodika, čime se uravnotežuje nesklad između potražnje za energijom i njene proizvodnje. [4]

Zeleni vodik predstavlja obećavajuće rješenje za dekarbonizirani energetska sustav zbog toga što može služiti za dugoročno skladištenje energije iz obnovljivih izvora, zamjenu fosilnih goriva u sektorima mobilnosti i grijanja, te kao čista sirovina za industriju. [1] Proizvedeni vodik i kisik mogu se izravno koristiti kao izvori energije u prometnom i industrijskom sektoru. Osim kao izvor energije, vodik služi kao nositelj energije koji se može izravno koristiti u vozilima s gorivnim ćelijama i u industrijskom sektoru. U industrijskom sektoru, koristi se kao sirovina u kemijskoj i petrokemijskoj industriji za proizvodnju amonijaka i sintetičkih goriva kao što je ilustrirano na *Slici 2*. [4]



*Slika 2. Ilustracija energetska sustava od obnovljivih izvora energije preko skladištenja energije, proizvodnje vodika elektrolizom, skladištenja vodika te njegovog korištenja za različite primjene [5]*

## 2.2. Elektroliza

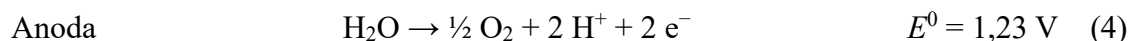
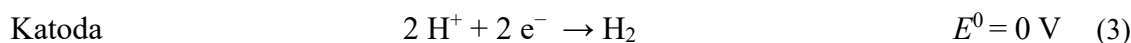
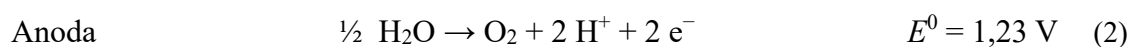
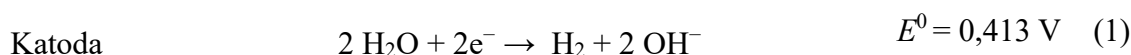
Elektroliza je elektrokemijski proces u kojem se primjenom vanjskog izvora električne energije potiče nespontana reakcija razlaganja elektrolita na pozitivno i negativno nabijene ione. Dovođenjem električne struje u sustav osigurava se protok iona koji je potreban za provedbu reakcije. Proces elektrolize provodi se u elektrolizeru.

Elektrolizer se sastoji od elektroda (*anode* i *katode*), elektrolita i vanjskog izvora istosmjernje električne struje. Tijekom procesa elektrolize, na elektrodama se istodobno odvijaju reakcije oksidacije i redukcije. Ioni, koji su nastali disocijacijom elektrolita, privlači elektroda suprotnog naboja. Negativno nabijeni ioni (*anioni*), putovat će prema pozitivnoj elektrodi (*anodi*), a pozitivno nabijeni ioni (*kationi*) prema negativnoj elektrodi (*katodi*).

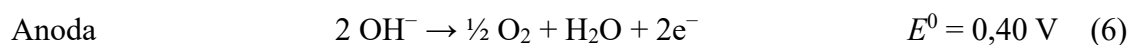
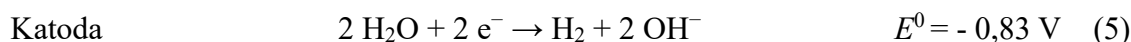
Proces elektrolize se primjenjuje u industriji za dobivanje bakra, cinka, aluminija, magnezija i vodika, za elektroplatanje i elektrorafinaciju metala te dobivanje plinova poput klora i fluora. [6]

### 2.2.1. Elektroliza vode

Elektroliza vode je elektrokemijski proces u kojem se voda razlaže na vodik i kisik dovođenjem električne energije. Elektroliza vode može se odvijati u neutralnom, kiselom i alkalnom mediju. Reakcije kojima je opisan proces elektrolize u neutralnom mediju opisan je jednadžbama (1) i (2), a jednadžbama (3) i (4) u kiselom mediju.



Jednadžbama (5) i (6) prikazan je proces elektrolize u lužnatom mediju.



Ukupna jednadžba reakcije za oba slučaja prikazana je jednadžbom (7).



Na katodi se odvija reakcija redukcije vodika, a na anodi reakcija oksidacije kisika.

Teorijski napon ćelije računa se prema jednadžbi:

$$E^0 = E_K - E_A \quad (8)$$

Prema tome, teorijski napon ćelije u oba slučaja iznosi -1,23 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi. [7]

Za provedbu elektrolize potrebno je prevladati energijsku barijeru reakcijskog sustava što zahtijeva dovoljno veliku opskrbu električnom energijom. Navedene prepreke uključuju otpor električnog kruga, aktivacijske energije elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju na površini elektroda, dostupnost aktivne površine elektroda, koja može biti smanjena zbog djelomičnog prekrivanja površine mjehurićima plina koji se stvaraju, i otpori prijenosa iona unutar elektrolita.

$R_1$ , predstavlja vanjski električni otpor kruga,  $R_{\text{anode}}$  potječe od prenapona reakcije stvaranja kisika na površini anode, OER (*engl.* oxygen evolution reaction),  $R_{\text{mjehurići O}_2}$ , je otpor uzrokovan djelomičnim prekrivanjem anode mjehurićima kisika što ometa kontakt između anode i elektrolita.  $R_{\text{elektrolit}}$  i  $R_{\text{membrane}}$  predstavljaju otpor elektrolita i membrane.  $R_{\text{mjehurići H}_2}$ , slično kao  $R_{\text{mjehurići O}_2}$ , potječe od prekrivanja površine katode nastalim mjehurićima vodika,  $R_{\text{katode}}$  je otpor uzrokovan prenaponima za reakciju nastajanja vodika, HER (*engl.* hydrogen evolution reaction), a  $R'_1$  je električni otpor spojeva na katodi i žica. Ukupni otpor izražen je jednadžbom (9). [8]

$$R_{\text{uk}} = R_1 + R_{\text{anode}} + R_{\text{mjehurići O}_2} + R_{\text{elektrolit}} + R_{\text{membrane}} + R_{\text{mjehurići H}_2} + R_{\text{katode}} + R'_1 \quad (9)$$

Otpori u sustavima za elektrolizu mogu se svrstati u tri kategorije:

1. Svi električni otpori
2. Otpori reakcija
3. Otpori prijenosa.

Električni otpori mogu se izračunati pomoću Ohmovog zakona:

$$R = \frac{U}{I} \quad (10)$$

pri čemu je  $I$  struja (A) pri primijenjenom naponu  $U$  (V). U ovu kategoriju pripadaju otpori  $R_1$  i  $R'_1$  ( $\Omega$ ) te se mogu smatrati kao  $R_{\text{krug}}$ .

Otpori povezani s prijenosom su fizikalni otpori u procesu elektrolize, poput mjehurića plina koji prekrivaju površine elektroda i prisutni su u otopini elektrolita, otpora prijenosu naboja i otpori membrane koja služi kao separator za odvajanje plinova vodika i kisika.  $R_{\text{mjehurići}}$ ,  $R_{\text{elektrolit}}$  i  $R_{\text{membrane}}$  su otpori prijenosa. Električni otpori i otpori prijenosa uzrokuju stvaranje topline u sustavu prema Jouleovom zakonu i fenomenima prijenosa tvari što rezultira slabijom učinkovitosti procesa elektrolize. Energija koja je izgubljena kao posljedica tih otpora naziva se još i ohmski otpor ili ohmski gubitak. [8]

Elektrokemijski otpori reakcije,  $R_{\text{anode}}$  i  $R_{\text{katode}}$ , nastaju zbog prenapona potrebnih za prevladavanje aktivacijskih energija reakcija stvaranja vodika i kisika na površinama katode i anode što uzrokuje povećanje ukupnog potencijala elektrokemijske ćelije. Otpori reakcije ili prenaponi, su otpori elektrokemijskih reakcija koji ovise o površinskim aktivnostima korištenih elektroda i određuju kinetiku reakcije. [8]

Ukupni napon ćelije opisan je jednadžbom (11) te ga predstavlja zbroj svih potencijala koji utječu na sustav,

$$E_{\text{ćelije}} = \Delta E + \eta_A + \eta_K + i \cdot R \quad (11)$$

Pri čemu  $\Delta E$  predstavlja teorijski potencijal ćelije (V),  $\eta_A$  i  $\eta_K$ , prenapon anode (V) i katode te  $i \cdot R$  ohmski otpor ( $\Omega$ ). [9]

### 2.2.2. Tehnologije elektrolize vode

Postoji više različitih tehnologija elektrolize vode na temelju radnih uvjeta, ionskih agensa i elektrolita koji se koriste. Naravno, svaka od tehnologija elektrolize vode koristi odgovarajući elektrolizer. Osnovne vrste tehnologija elektrolize vode, odnosno elektrolizera za dobivanje vodika su:

- elektrolizer za alkalnu elektrolizu vode
- elektrolizer sa protonski izmjenjivačkom (vodljivom) membranom, PEM (*engl.* proton exchange membrane)
- elektrolizer sa anionski izmjenjivačkom (vodljivom) membranom, AEM (*engl.* anion exchange membrane)
- elektrolizer sa čvrstim oksidom, SOEC (*engl.* solid oxide electrolysis cell).

#### 2.2.2.1. Alkalna elektroliza vode

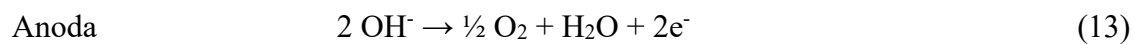
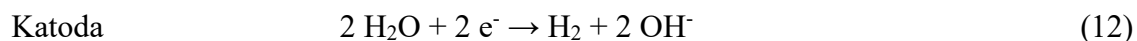
Adrian Paets van Troostwijk i Jan Rudolph Diemann su 1789. godine prvi puta predstavili proces alkalne elektrolize vode. Alkalna elektroliza vode odvija se alkalnom mediju i kao elektrolit najčešće se koriste natrijev (NaOH) ili kalijev (KOH) hidroksid. Alkalni elektrolizeri često se koriste u industriji za proizvodnju vodika u velikim količinama. Kao anodni i katodni materijal najčešće se koriste metali poput nikla i kobalta te njihovi oksidi. Reakcija se odvija u temperaturnom rasponu 30 °C – 80 °C.

Elektrolizer za alkalnu elektrolizu vode sastoji se od anode i katode, elektrolita, membrane i izvora istosmjerne električne struje. Tijekom procesa elektrolize odvijaju se dvije reakcije: reakcija razvijanja vodika ili HER (*engl.* hydrogen evolution reaction) na katodi i reakcija oslobađanja kisika ili OER (*engl.* oxygen evolution reaction) na anodi.

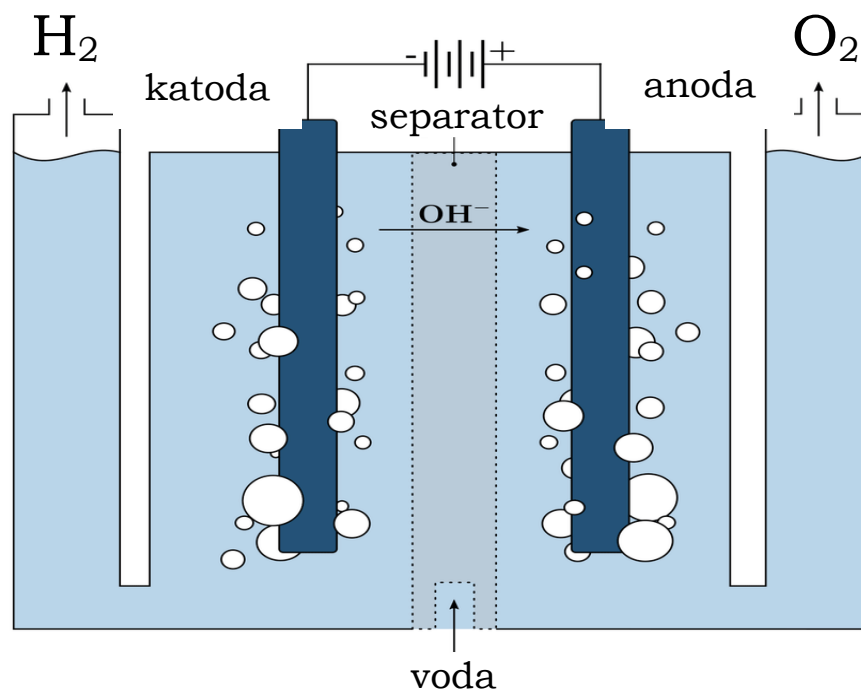
Na strani katode razvija se vodik ( $H_2$ ) i hidroksidni ioni ( $OH^-$ ),  $H_2$  se odvodi s površine elektrode dok se nastali  $OH^-$  ioni prenose pod utjecajem električne struje s katode na anodu kroz poroznu membranu koja služi kao separator. Na anodi, hidroksidni ioni se oksidiraju pri čemu nastaju kisik i voda.



Reakcije koje se odvijaju na katodi i anodi prikazane su jednadžbama (12) i (13).



Shematski prikaz elektrolizera za alkalnu elektrolizu vode prikazan je na *Slici 3*.



*Slika 3. Shematski prikaz elektrolizera za alkalnu elektrolizu vode [10]*

Iako je alkalna elektroliza vode dobro razvijena tehnologija i uspješno se primjenjuje u industriji za proizvodnju vodika, potrebna su poboljšanja sustava poput povećanja gustoće struje i smanjenja miješanja plinova. [4]

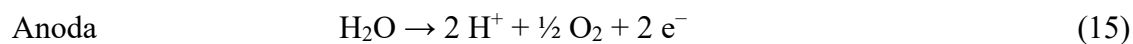
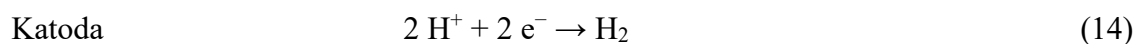
#### 2.2.2.2. Elektroliza vode s protonski vodljivom membranom (PEM)

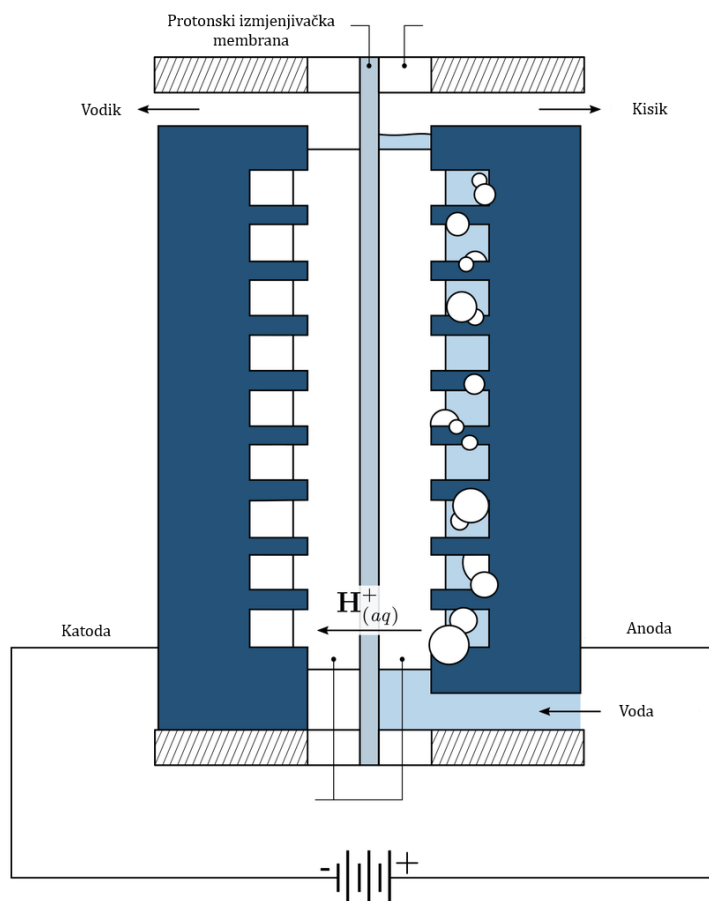
Prvi PEM elektrolizer zamislio je Thomas Grubb ranih 1950-ih godina, a 1966. godine proizvela ga je tvrtka *General Electric Co.* u Bostonu, Sjedinjene Američke Države. Tehnologija PEM elektrolize slična je tehnologiji gorivnih članaka s protonski izmjenjivačkom (vodljivom) membranom, PEMFC (*engl.* proton exchange membrane fuel cell). PEM elektrolizeri koriste se za proizvodnju vodika visoke čistoće u temperaturnom rasponu 30 °C - 80 °C. [4]

Kao izmjenjivač protona često se koristi Nafion membrana (sulfonirani politetrafluoroetilen (PTFE)). Niska propusnost plinova, visoka protonska vodljivost, mala debljina i potencijal za rad pri visokim tlakovima i sobnim temperaturama, neke su od karakteristika membrane s protonskom izmjenom. Zbog kompaktnog dizajna, mogućnosti postizanja visokih gustoća struja, odnosno, visoke učinkovitosti, zbog odziva i malog prostora potrebnog za instalaciju, PEM elektroliza vode jedna je od najpovoljnijih metoda za pretvorbu obnovljive energije u vodik visoke čistoće. Kao elektrokatalizatori u ovoj tehnologiji obično se koriste plemeniti metali poput platine ili paladija za katodu i iridij/rutenij oksid za anodu, što povisuje cijenu procesa. [10]

Tijekom procesa PEM elektrolize vode, molekula vode se razdvaja na kisik (O<sub>2</sub>) i vodikove ione (H<sup>+</sup>). Kisik koji nastaje odvodi se s anodne površine, a nastali protoni, odnosno vodikovi ioni, putuju kroz membranu za izmjenu protona. Elektroni koji nastaju razgradnjom vode putuju vanjskim električnim krugom do katode pri čemu u reakciji s protonima kao produkt nastaje vodik. [4]

Princip rada PEM elektrolizera prikazan je jednadžbama (14) i (15) i shematski *Slikom 4.*





Slika 4. Shematski prikaz elektrolizera sa protonski vodljivom membranom za elektrolizu vode [10]

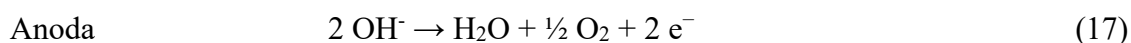
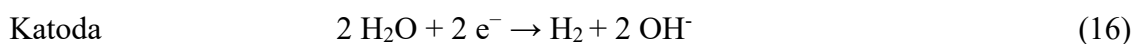
Jedan od glavnih izazova elektrolize vode s membranom za izmjenu protona je smanjenje troškova proizvodnje uz održavanje visoke učinkovitosti. Značajna istraživanja posvećena su rješavanju problema poput relativnog dimenzioniranja elektrolizatora, povremenog rada, izlaznog tlaka, proizvodnje kisika i potrošnje vode. [10]

### 2.2.2.3. Elektroliza vode s anionski provodnom membranom (AEM)

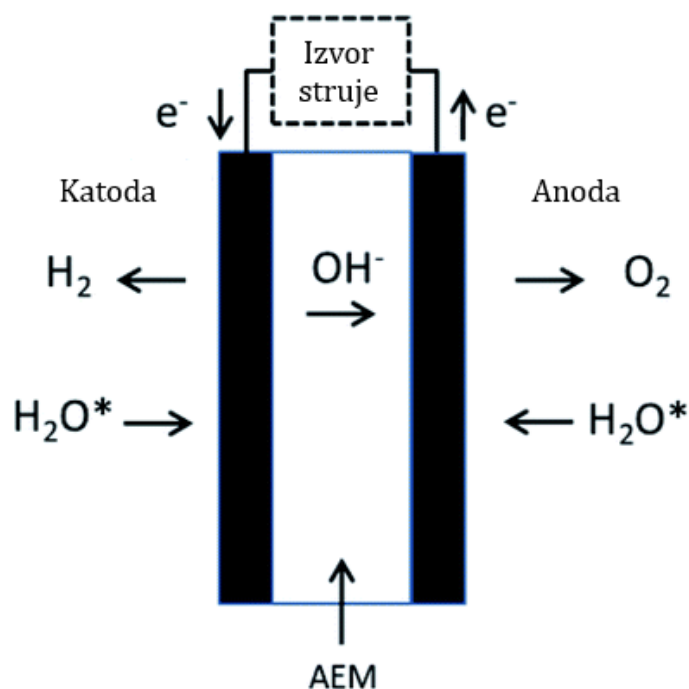
AEM elektroliza vode, nova je tehnologija u razvoju za proizvodnju zelenog vodika. Istražuje se radi niske cijene i visokih performansi u usporedbi s drugim konvencionalnim tehnologijama elektrolize. AEM elektrolizeri kombiniraju prednosti alkalnih i PEM vodenih elektrolizera. Kao materijal katalizatora u AEM elektrolizerima koriste se prijelazni metali što rezultira nižim troškovima proizvodnje vodika. Još jedna od prednosti AEM elektrolizera je mogućnost korištenja alkalnih otopina niske koncentracije. Međutim, učinkovitost AEM-a je još uvijek

niska zbog slabe aktivnosti katalizatora i manje vodljivosti AEM membrane. Stoga AEM elektroliza vode zahtijeva daljnja istraživanja u smjeru membranskih materijala, cijene ćelija i učinkovitosti.

Na strani katode odvija se reakcija redukcije molekule vode pri čemu nastaju vodik ( $H_2$ ) i hidroksilni ioni ( $OH^-$ ). Vodik se oslobađa s površine katode i hidroksilni ioni ( $OH^-$ ) difundiraju kroz membranu anionske izmjene na stranu anode, pozitivnim privlačenjem anode, dok se elektroni transportiraju kroz vanjski strujni krug do anode. Na strani anode, odvija se oksidacija hidroksilnih iona pri čemu nastaje voda i kisik. Proizvedeni kisik se odvodi s površine anode. [4] Proces je prikazan jednadžbama (16) i (17).



Slika 5. shematski prikazuje elektrolizer s anionski provodnom membranom za elektrolizu vode.



Slika 5. Shematski prikaz elektrolizera s anionski provodnom membranom za elektrolizu vode

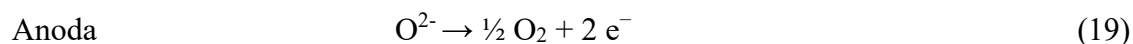
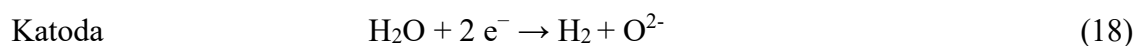
[11]

#### 2.2.2.4. Elektroliza vode s čvrstofaznim oksidnim elektrolitom (SOEC)

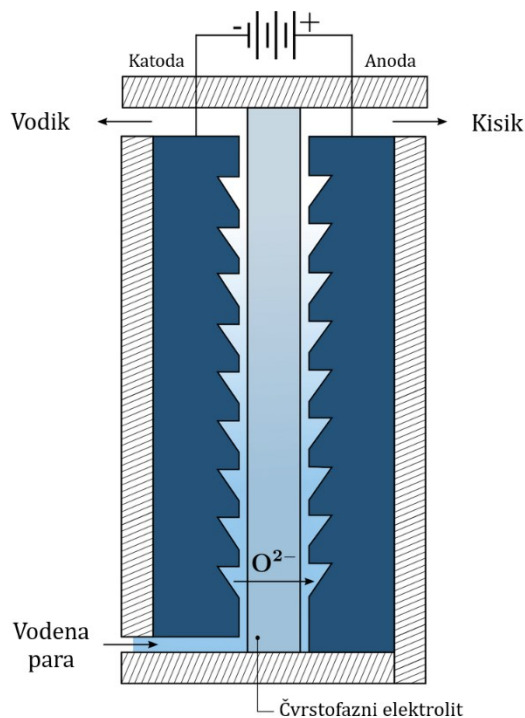
Razvoj ove tehnologije elektrolize vode započeo je *General Electric* i *Brookhaven National Library* 1970-ih godina u Sjedinjenim Američkim državama, a nakon toga *Dornier* u Njemačkoj. Elektrolizer vode sa čvrstofaznim oksidnim elektrolitom koristi vodenu paru pri visokim temperaturama. Radne temperature su znatno više od alkalnih i PEM elektrolizera, u rasponu od 500 – 850 °C. Rad na visokim temperaturama može utjecati na smanjenje potrošnje energije za razdvajanje vode na vodik i kisik i posljedično povećati energetska učinkovitost. Visoka radna temperatura rezultira povoljnom termodinamikom sustava i kinetikom reakcije čime se povećava učinkovitost pretvorbe.

Za smanjenje ovisnosti o električnoj energiji za grijanje mogu se koristiti različiti izvori unosa topline, poput otpadne topline i nuklearne energije. Osim toga, moguća je toplinska integracija s kemijskom sintezom, odnosno proizvodnjom metanola, dimetil etera i amonijaka. Elektrode su izrađene od nikla i potrebno je manje električne energije za proces razvijanja vodika. Ova tehnologija ne zahtijeva upotrebu elektrokatalizatora plemenitih metala što smanjuje cijenu procesa. Međutim, zbog nedovoljne dugoročne stabilnosti, komercijalizacija ove tehnologije nije ostvarena.

Tijekom procesa elektrolize vode sa čvrstim oksidom, na strani katode, molekula vode se reducira u vodik ( $H_2$ ) i oksidni ion ( $O^{2-}$ ) što je prikazano jednadžbom (18). Vodik oslobođen s katodne površine i preostali oksidni ion ( $O^{2-}$ ) putuju kroz membranu ionske izmjene do anode. Na strani anode, oksidni ioni ( $O^{2-}$ ) se oksidiraju pri čemu nastaje kisik. Navedena reakcija oksidacije prikazana je jednadžbom (19). Proizvedeni kisik se oslobađa s anodne površine i elektroni putuju kroz vanjski krug do katode.



Shematski prikaz elektrolizera sa čvrstim oksidom prikazan je na *Slici 6*.



*Slika 6. Shematski prikaz elektrolizera s čvrstofaznim oksidom za elektrolizu vode*

## 2.3. Kinetika elektrokemijskih procesa

### 2.3.1. Kinetika elektroda

Brzina reakcije na elektrodi karakterizirana je gustoćom struje i ovisi o prirodi, prethodnoj obradi površine te sastavu elektrolita. Također, ovisi o potencijalu elektrode koji je karakteriziran reakcijskim prenaponom. Proučavanjem kinetike elektrode nastoji se uspostaviti veza između gustoće struje, površinskog prenapona i sastava elektrolita u blizini površine elektrode.

Kada se dvije vodljive faze dovedu u međusobni kontakt, dolazi do prijelaza elektrona s jedne faze na drugu zbog tendencije sustava da uspostavi dinamičku ravnotežu. Uspostavljanjem dinamičke ravnoteže dolazi do izjednačavanja elektrokemijskog potencijala između dviju faza u dodiru, te zbog prisutnosti viška naboja na obje strane međufazne granice, stvara se područje dvosloja. [8] Osim što se u stanju ravnoteže na površini elektrode formira električni dvosloj, također se uspostavlja razlika potencijala između metala i otopine jednaka reverzibilnom ili ravnotežnom potencijalu,  $\Delta\phi_{rev}$ . Reverzibilni potencijal može se izmjeriti u odnosu na

referentnu elektrodu pri potencijalu otvorenog strujnog kruga i iskazuje se kao  $E_{rev}$ . Ako se u sustavu odvija samo jedna redoks reakcija tada je reverzibilni potencijal dan Nernstovom jednadžbom:

$$\Delta\varphi_{rev} = \frac{RT}{nF} \ln k + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{oks}}{c_{red}} \quad (20)$$

pri čemu je  $c_{oks}$  koncentracija elektron akceptora, odnosno oksidirane vrste ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $c_{red}$  koncentracija elektron donora ( $\text{mol m}^{-3}$ ), odnosno reducirane vrste,  $F$  Faradayeva konstanta ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $k$  konstanta brzine reakcije ( $\text{mol s}^{-1}$ ),  $R$  opća plinska konstanta ( $8,314 \text{ J K mol}^{-1}$ ),  $T$  temperatura (K) i  $\Delta\varphi_{rev}$  ravnotežni potencijal (V).

Tijekom polarizacije elektrode dolazi do promjene potencijala na granici faza i on poprima novu vrijednost  $\Delta\varphi$ . Prenapon je vrijednost napona za koju se potencijal elektrode na kojoj se odvija faradayska reakcija razlikuje od reverzibilnog potencijala, pri čemu je  $\eta$  prenapon (V) i  $\Delta\varphi$  potencijal elektrode u polariziranom stanju (V). [12]

$$\eta = \Delta\varphi - \Delta\varphi_{rev} \quad (21)$$

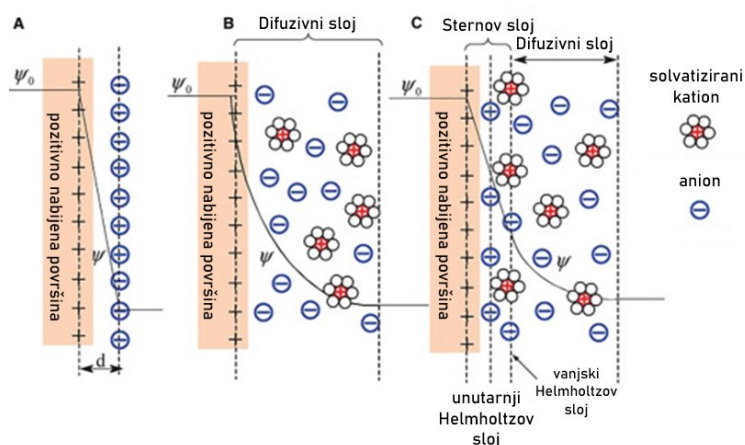
Struktura i raspodjela naboja u dvosloju utječu na elektrokemijske procese. Najjednostavniji model elektrificirane granice faza je onaj koji su razvili Helmholtz i Perrin, pretpostavljajući da će naboj na elektrodi privući nasumično raspoređene ione iz otopine, koji će stvoriti sloj naboja suprotnog predznaka uz samu elektrodu.

Elektrokemijski dvosloj tako se sastoji od dva sloja naboja – jednog na elektrodi i drugog u otopini, pri čemu su ovi naboji jednaki po veličini, ali suprotni po predznaku, slično kondenzatoru s paralelnim pločama. Potencijal između tih slojeva mijenja se linearno.

Gouy i Chapman koristeći Debye-Hückelovu teoriju jakih elektrolita pretpostavili su novi model elektrokemijskog dvosloja. Oni su pretpostavili da je potencijalna energija iona u elektrolitu posljedica privlačenja naboja s metala, dok je njihova kinetička energija definirana kao  $kT$ , pri čemu Boltzmannov zakon opisuje raspodjelu iona u odnosu na potencijal. U elektrolitu se stvara sloj difuznog naboja. Gouy-Chapmanova teorija pokazala je da difuzni dio dvosloja podsjeća na ionsku atmosferu oko iona.

Stern je kasnije spojio Helmholtz-Perrinov i Gouy-Chapmanov model, podijelivši elektrokemijski dvosloj na dva dijela: jedan dio naboja nalazi se fiksiran na vanjskoj Helmholtzovoj ravnini, dok je drugi difuzno raspoređen u otopini. Elektrokemijski dvosloj prikazan je na *Slici 7*. [13]

Sloj bliži površini elektrode relativno je uređen i naziva se unutarnji Helmholtzov sloj, dok se sloj koji se nalazi na strani elektrolita naziva vanjskim Helmholtzovim slojem te je manje uređen od unutarnjeg. Fenomen formiranja dvosloja je nefaradayski proces i dovodi do kapacitivnog ponašanja reakcija na elektrodi. [12]



*Slika 7. Shematski prikaz elektrokemijskog dvosloja koristeći Helmholtzov opis (A), Gouy-Chapmanov (B) i Sternov (C) [13]*

Brzina reakcije može se izraziti Arrheinusovom jednačbom:

$$k = A e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (22)$$

gdje je  $k$  konstanta brzine reakcije,  $A$  faktor frekvencije,  $E_A$  energija aktivacije ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $R$  opća plinska konstanta i  $T$  temperatura reakcije. [8]

Promjena potencijala na granici faza tijekom anodne polarizacije utječe na potencijalnu barijeru za odvijanje reakcije oksidacije, odnosno utječe na energiju aktivacije tog procesa. Slično, prilikom katodne polarizacije, mijenja se potencijalna barijera za reakciju redukcije.



U ravnotežnom stanju, kada je  $\Delta\varphi = \Delta\varphi_{rev}$ , i katodna struja je jednaka anodnoj, katodna i anodna komponenta struje, ovisno o potencijalu, mijenjaju se prema relaciji:

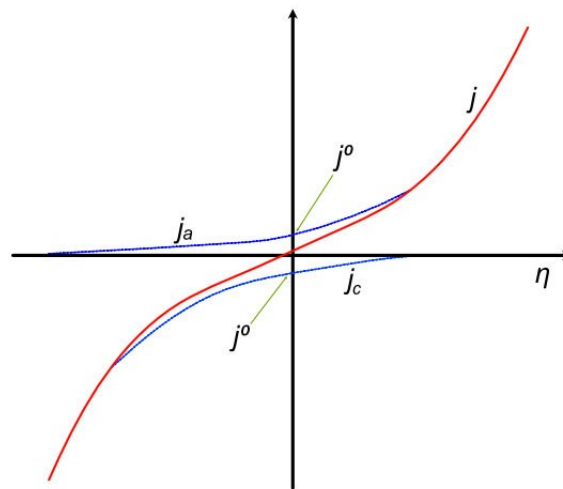
$$j_0 = j_a = j_k = Fkc_{oks}e^{\frac{(1-\alpha)nF\Delta\varphi_e}{RT}} = -Fkc_{red}e^{\frac{-\alpha nF\Delta\varphi_e}{RT}} \quad (23)$$

$j_a$  predstavlja anodnu komponentu struje ( $A\ m^{-2}$ ),  $j_k$  katodnu komponentu struje ( $A\ m^{-2}$ ),  $\alpha$  koeficijent prijenosa i  $j_0$  gustoću struje izmjene ( $A\ m^{-2}$ ). Gustoća struje izmjene predstavlja iznos struje koja u ravnotežnom stanju prolazi granicom faza u oba smjera. Ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza metal/elektrolit pri bilo kojem potencijalu polarizacije jednaka je zbroju katodne i anodne struje. Uzevši u obzir definiciju prenapona i gustoće struje izmjene dobiva se Butler-Volmerova jednačba:

$$j = j_0 \left( e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta_a}{RT}} - e^{\frac{-\alpha nF\eta_a}{RT}} \right) \quad (24)$$

Pri čemu je  $j$  ukupna gustoća struje ( $A\ m^{-2}$ ) i  $\eta_a$  aktivacijski ili elektrokemijski prenapon (V).

Grafički prikaz Butler-Volmerove jednačbe prikazan je *Slikom 8*.



*Slika 8. Grafički prikaz Butler-Volmerove jednačbe [14]*

Butler-Volmerova jednačba može se pojednostaviti ovisno o veličini primijenjenog prenapona, za male prenapone  $\eta$  je po iznosu manji od  $RT/\alpha nF$  pa se Butler-Volmerova jednačba može razviti u McLaurinov red:

$$j = j_0 \frac{nF\eta_a}{RT} \quad (25)$$

Pri niskim prenaponima, ovisnost struje koja prolazi granicom faza o prenaponu daje linearnu ovisnost. Predznak struje ovisi o predznaku prenapona i pozitivan je za anodu i negativan za katodnu polarizaciju. U slučaju kada je  $\eta_a$  po apsolutnom iznosu veći od  $RT/anF$ , tada se za pozitivan  $\eta_a$  može zanemariti katodna komponenta struje i obratno, za negativan se može zanemariti anodna komponenta struje.

Logaritmiranjem pojedinačnih izraza za anodnu i katodnu struju dobivaju se Tafelove jednadžbe:

$$\eta_a = \mp \frac{RT}{\alpha nF} \ln j_0 \pm \frac{RT}{\alpha nF} \ln j \quad (26)$$

pri čemu se gornji predznaci odnose na anodnu, a donji na katodnu reakciju. Za određenu reakciju pri konstantnoj temperaturi, gustoća struje izmjene je konstantna. Stoga se Tafelova jednadžba može pisati u pojednostavljenom obliku,

$$\eta = \mp a \pm b \log |j| \quad (27)$$

gdje je  $a$  odsječak Tafelovog pravca (V) i  $b$  nagib Tafelovog pravca (V dec<sup>-1</sup>). [12]

### 2.3.2. Elektrokemijske reakcije

Elektrokemijske reakcije mogu se klasificirati u dvije glavne kategorije na temelju prirode elektrokemijskog procesa, reakcije s jednostavnim prijenosom elektrona i elektrokatalitičke reakcije.

Osnovna karakteristika reakcija s jednostavnim prijenosom elektrona je djelovanje elektroda isključivo kao prijenosnika elektrona bez dodatnih specifičnih reakcija. Reakcije jednostavnog prijenosa elektrona odvijaju se u vanjskom Helmholtzovom sloju te ne postoje čvrste veze između elektrode i elektroaktivne vrste.

Vrijednosti brzine prijenosa elektrona na metalnim elektrodama nalaze se unutar jednog reda veličine, osim u slučaju oksidnih elektroda, čija vodljivost varira od metalne, preko poluvodičke do izolatorske.

Jednostavne reakcije prijelaza elektrona često su reverzibilne i ne zahtijevaju katalizator, dok elektrodne reakcije koje se sastoje od više koraka često zahtijevaju značajan prenapon za

postizanje praktične gustoće struje. U tim slučajevima mogu se pojaviti novi aktivacijski putovi s nižim energetske zahtjevima, što omogućuje optimalnu stabilizaciju adsorbiranih međuprodukata.

Takve elektrokatalitičke reakcije imaju nekoliko ključnih karakteristika [15]:

1. Kinetika i mehanizam reakcije, odnosno gustoća struje i Tafelov nagib, ovise o izboru elektrodnog materijala, a materijali s visokim gustoćama struje izmjene nazivaju se elektrokatalizatori. Osim metala, mogu se koristiti legure, oksidi ili kompleksi prijelaznih metala.
2. Brzina reakcije ovisi o površini elektrode s obzirom na to da brzina reakcije odražava broj slobodnih mjesta pogodnih za adsorpciju elektroaktivnih vrsta. Gustoća struje može se povećati povećanjem hrapavosti elektrodne površine.
3. Brzine elektrokatalitičkih reakcija smanjuju se uslijed adsorpcije ionskih i molekulskih vrsta koje uzrokuju inhibiciju formiranja glavnog međuprodukta.

Reakcija razvijanja vodika tipičan je primjer elektrokatalitičke reakcije, pri čemu gustoća struje izmjene uvelike ovisi o izboru katode. Plemeniti metali, legure nikla, kobalta i molibdena te nikal velike površine često se koriste kao materijali za katode. Realna površina elektrode i sastav elektrolita također utječu na brzinu razvijanja vodika.

Važno je napomenuti da je prenapon potreban za postizanje određene gustoće struje vrlo osjetljiv na prisutnost nečistoća i aditiva, što se odražava na eksperimentalnim podacima. U elektrokemijskoj tehnologiji, proizvodnja klora i kisika također su ključne reakcije koje uključuju pretvorbu elektrolita u plinski produkt.

Mehanizam razvijanja i redukcije kisika složeniji je od mehanizma razvijanja vodika, zbog čega je teže identificirati katalizatore koji omogućuju brzu redukciju kisika do vode. Katalizatori za proizvodnju klora moraju biti dovoljno selektivni kako bi se izbjeglo razvijanje kisika uz klor. [15]

### 2.3.3. Elektrokataliza

Elektrokataliza je područje elektrokemije koje proučava odnos između fizikalno-kemijskih svojstava materijala elektrode, mehanizma i brzine elektrodnih reakcija. Područje elektrokatalize odnosi se na minimiziranje prenapona elektrode koji je ovisan o materijalu elektrode, reaktantima, produktima i intermedijerima na granici faza elektroda – elektrolit. Cilj elektrokatalize je povećati brzinu reakcije, odnosno povećati gustoću struje izmjene, smanjenjem aktivacijske energije upotrebom elektrokatalizatora.

Brzina reakcije ovisi o  $b$  i  $j_0$ ; stoga se poboljšanje performansi može postići smanjenjem  $b$  ili povećanjem  $j_0$ , ili oboje. [16]

U elektrokatalitičkim reakcijama brzina reakcije proporcionalna je gustoći struje izmjene:

$$j_0 = C \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}} \cdot e^{\frac{\alpha z F \varphi_r}{RT}} \cdot e^{-\frac{\alpha z F \varphi_r}{RT}} \quad (28)$$

U jednadžbi (28),  $C$  predstavlja produkt svih konstanti i aktiviteta, a preostala dva eksponencijalna člana su elektrokemijske prirode iz kojih proizlazi da brzina reakcije, odnosno gustoća struje izmjene, eksponencijalno ovisi o apsolutnoj vrijednosti reverzibilnog potencijala  $\varphi_r$  i prenapona  $\eta$ . Prenapon se može povećavati u pozitivnom ili negativnom smjeru od reverzibilnog potencijala, sve do granice koju dopuštaju svojstva elektrolita. U vodenim otopinama taj raspon iznosi oko 1,5 V. Tako se može postići promjena naboja na elektrodi od  $\pm 0,15$  elektrona po atomu, što omogućuje specifičnu orijentaciju polarnih funkcionalnih skupina na elektrodi te provođenje različitih elektrokemijskih reakcija. [15]

Elektrokatalitičke reakcije odvijaju se unutar Helmholtzovog sloja preko adsorbiranih intermedijera koji formiraju snažne veze s elektrodom. Brzina ovih reakcija može značajno varirati ovisno o vrsti elektrodnog materijala. Primjer za to je oksidacija vodika: svaka molekula vodika koja dospije na površinu elektrode kemijski se adsorbira na površinu, pri čemu se potrebna Gibbsova energija osigurava iz entalpije adsorpcije. Na mikroskopskoj razini, površine su rijetko homogene, te pri adsorpciji često dolazi do interakcije s aktivnim mjestima na površini, poput izoliranih nakupina atoma, ravnih površina ili defekata u strukturi površine. Takva mjesta igraju ključnu ulogu u kinetici adsorpcije. [15]

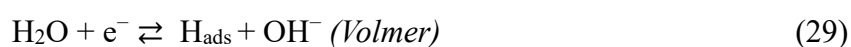
Općenito, postoji povezanost između količine tvari adsorbirane na površini i koncentracije te tvari u otopini,  $c_0$ . Taj odnos ovisi o temperaturi  $i$ , kada se mjeri pri određenoj, konstantnoj temperaturi, naziva se adsorpcijskom izotermom za tu temperaturu. Oblik adsorpcijske

izoterme ovisi o međusobnim interakcijama susjednih adsorbiranih čestica, interakcijama između čestica i adsorbensa, te o prirodi adsorbirane vrste (molekula, atom, ion). Međutim, u praksi se teorijski predvidive razlike često ne uzimaju u obzir jer ih je teško izmjeriti, te se obično koristi aproksimacija prema Langmuiru i Frumkinu. [15]

#### 2.3.4. Reakcija razvijanja vodika

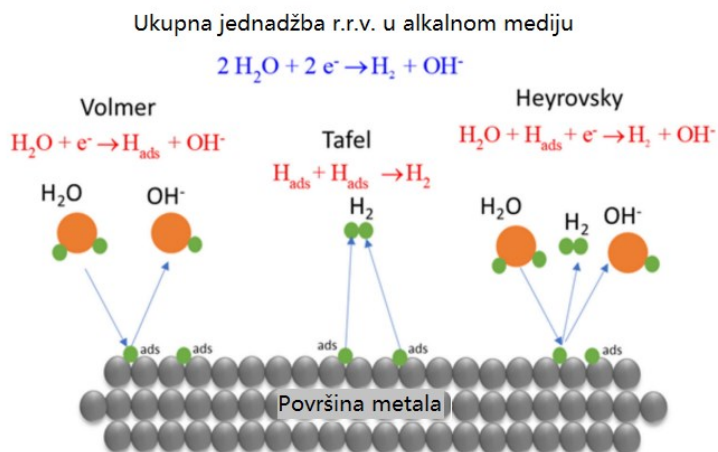
Reakcija razvijanja vodika, r.r.v. ili HER (*engl.* hydrogen evolution reaction) je elektrokemijski proces koji ima značajnu primjenu u industriji poput elektrolize vode i korozije metala. Za razumijevanje katodne reakcije razvijanja vodika ključno je odrediti mehanizam reakcije. Mehanizam reakcije određuje se karakterizacijom adsorpcijskog ponašanja i prekrivenosti površine kinetički adsorbiranih međuprodukata, odnosno prekrivenosti površine vodikom. Polarizacijska mjerenja u stacionarnom stanju (Tafelove krivulje), galvanostatska mjerenja, elektrokemijska impedancijska spektroskopija te mjerenje relaksacije napona u otvorenom krugu neke su od tehnika koje se primjenjuju za proučavanje i određivanje mehanizma reakcije. [17] [18]

Reakcija razvijanja vodika odvija se na površini katalizatora i sastoji se od nekoliko koraka. U različitim elektrolitima, mehanizam reakcije razvijanja vodika odvija se različitim putevima. Reakcija razvijanja vodika u alkalnom mediju zahtijeva dodatnu energiju za proizvodnju protona disocijacijom molekule vode što utječe na brzine reakcije. [19] Mehanizam reakcije razvijanja vodika u alkalnom i neutralnom mediju sastoji se od tri reakcije, odnosno tri koraka:



Volmerov korak u mehanizmu reakcije razvijanja vodika opisuje cijepanje molekule vode i adsorpciju vodika na slobodna mjesta na površini katalizatora. Slijedi elektrokemijska desorpcija vodika Heyrovsky mehanizmom ili kemijska rekombinacija dva adsorbirana atoma vodika (Tafelovim mehanizmom). Drugi i treći korak (Heyrovsky i Tafel), mogu biti alternativni ili simultani.

Slika 9. shematski prikazuje opisani mehanizam uz odgovarajuće jednadžbe.



Slika 9. Shematski prikaz mehanizma reakcije razvijanja vodika [20]

Mehanizam reakcije može se odvijati na dva načina, prateći Volmer - Heyrovsky mehanizam ili Volmer - Tafel mehanizam. Pri niskim prenaponima, r.r.v. uglavnom prolazi kroz Volmerov korak, nakon čega slijede paralelni Heyrovsky i Tafelovi koraci. Kada prenapon poprima više vrijednosti, Tafelov korak postaje manje značajan, a reakcija se odvija Volmer-Heyrovsky mehanizmom. [18]

Brzine reakcija sva tri koraka opisane su jednadžbama (32) – (34):

$$v_1 = k_1 (1-\Theta) - k_{-1} \Theta \quad (32)$$

$$v_2 = k_2 \Theta - k_{-2} (1-\Theta) \quad (33)$$

$$v_3 = k_3 \Theta^2 - k_{-3} (1-\Theta)^2 \quad (34)$$

pri čemu je  $\Theta$  površinska prekrivenost vodikom, a vrijednosti konstanti brzine uključuju koncentraciju  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i tlak  $\text{H}_2$ . [18]

Određivanjem vrijednosti Tafelovog nagiba i uspoređivanjem dobivenih vrijednosti sa tabličnim vrijednostima (Tablica 1.) moguće je odrediti put reakcije na specifičnom katalizatoru u alkalnom elektrolitu. [19] U tablici, red reakcije definiran je s obzirom na hidroksidni ion  $\text{OH}^-$  za alkalni slučaj i s obzirom na hidronijev ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  za kiseli slučaj.

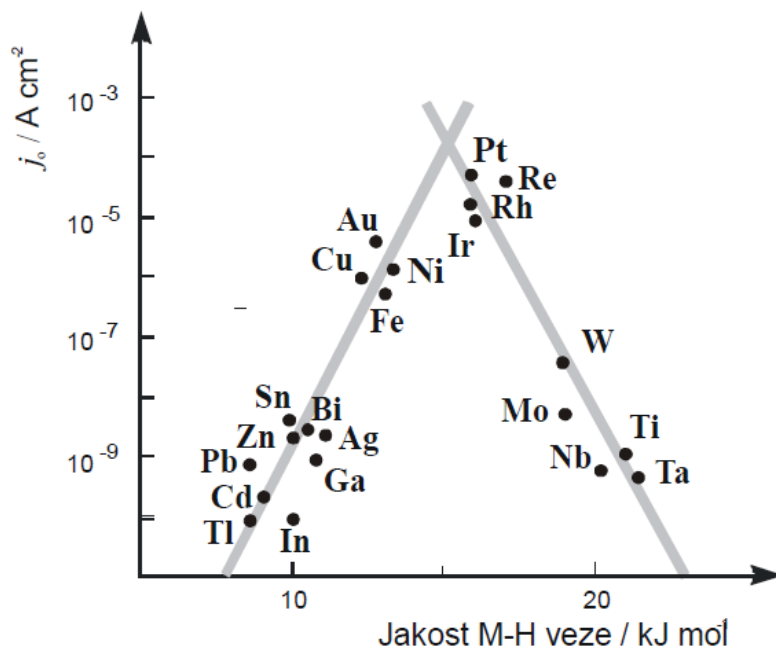
**Tablica 1.** Mehanizmi r.r.v. i predviđeni odnosi između Tafelovog nagiba i koraka koji određuje brzinu u kiselom i alkalnom mediju [20]

	Mehanizam	Određujući korak	Prenapon	Tafelov nagib [mV dec <sup>-1</sup> ]	Red reakcije
Alkalni medij	Volmer- Tafel or Volmer–Heyrovsky	$H_2O + e^- \rightarrow H_{ads} + OH^-$ Volmer	Svi	120	0
	Volmer–Heyrovsky	$H_{ads} + H_2O + e^- \rightarrow H_2 + OH^-$ Heyrovsky	Niski	40	-1
			Visoki	120	0
	Volmer–Tafel	$2H_{ads} \rightarrow H_2$ Tafel	Niski	30	-2
Visoki		Granična struja	0		
Kiselni medij	Volmer–Tafel or Volmer Heyrovsky	$H^+ + e^- + M \rightarrow M-H_{ads}$ Volmer	Svi	120	1
	Volmer–Heyrovsky	$M-H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2 + M$ Heyrovsky	Niski	40	2
			Visoki	120	1
	Volmer– Tafel	$2M-H_{ads} \rightarrow H_2 + 2M$ Tafel	Niski	30	2

### 2.3.5. Vulkanska krivulja

Aktivnost elektrokatalizatora u odnosu na reakciju razvijanja vodika ovisi o jakosti M-H (metal – vodik) veze. Povezanost između gustoće struje r.r.v. i jakosti M-H veze može se prikazati takozvanom vulkanskom krivuljom prikazanoj na *Slici 10*.

Vulkanska krivulja pokazuje da plemeniti metali imaju najbolju učinkovitost za reakciju razvijanja vodika. Plemeniti metali posjeduju energiju vezanja vodika blizu optimalne vrijednosti što omogućuje termodinamički najlakši prijelaz od reaktanta preko intermedijera do produkta. Elementi na lijevoj strani vulkanske krivulje pokazuju slabije M-H veze čija je posljedica ograničena adsorpcija vodikovih atoma na slobodnom katalitičkom mjestu elektrode. S druge strane jaka M-H veza sprječava stvaranje H-H veze i naknadnu desorpciju nastalog vodika. [21]



Slika 10. Gustoća struje izmjene za reakciju razvijanja vodika na različitim metalima kao funkcija Gibbsove energije adsorpcije vodika na metalu [12]

Dokazano je da vulkanska krivulja prema Sabatierovom principu ne opisuje uvijek točno stvarnu ovisnost gustoće struje r.r.v. o jačini M-H veze, posebno za materijale na desnoj strani vulkanske krivulje. Metali na desnoj strani krivulje su, pod uvjetima koji odgovaraju proučavanoj reakciji nastajanja vodika, obično prekriveni slojem oksida, stoga, atomi vodika nisu primarno u kontaktu s metalnim atomima već s njihovim oksidima. Oksidni film može značajno smanjiti brzinu reakcije. [21]

Nadalje, važno je naglasiti da vulkanski dijagram prikazan na Slici 10. uzima u obzir samo energiju formiranja hidrida. Međutim, drugi ključni faktori koji utječu na katalitičku aktivnost su položaj centra *d*-vrpce i specifičnosti njegove interakcije s vodikom. [21]

Centar *d*-vrpce povezan je sa sposobnošću površine da adsorbira druge vrste. Pomak centra *d*-vrpce u odnosu na Fermijevu razinu ukazuje na varijaciju energije adsorpcije. Što je veći pomak prema gore, to se može očekivati jača energija vezanja između metala i adsorbata. Prednost modela *d*-vrpce je ta što se može eksperimentalno izmjeriti i dobiti izračunom gustoće funkcionalnosti što omogućuje predviđanje rezultirajućih svojstva odabranih materijala.



Drugi faktor koji utječe na katalitičku aktivnost je mogućnost razlikovanja dva stanja adsorbiranog vodika: [21]

1.  $H_{\text{upd}}$  – podpotencijalna depozicija, odnosno snažno adsorbirano stanje
2.  $H_{\text{opd}}$  – nadpotencijalna depozicija, odnosno slabo adsorbirano stanje,

pri čemu je  $H_{\text{opd}}$  reaktivnije. Ovisno o trenutnoj pokrivenosti  $H_{\text{upd}}$ , oba stanja mogu biti istovremeno adsorbirana u određenoj mjeri. S obzirom na to da izračunata jačina veze u vulkanskoj krivulji odgovara  $H_{\text{upd}}$ , teško je odrediti precizne vrijednosti energije adsorpcije vodika jer se reakcija može odvijati preko intermedijera s povoljnijom energijom od dostupnih opcija. [21]

Za razliku od kiselog okruženja, u kojem se samo  $H^+$  može adsorbirati na aktivnim mjestima, na kinetiku u alkalnom mediju također može utjecati adsorpcija  $OH^-$  iona.  $OH_{\text{ad}}$  blokiraju aktivna mjesta na koja se inače adsorbira  $H_2$  i/ili mijenjaju energetska stanja već adsorbiranih vodikovih atoma što rezultira većim prenaponima za reakciju razvijanja vodika u alkalnom mediju. [21]

### 2.3.6. Elektrokatalizatori

Elektrokatalizatori imaju ključnu ulogu u smanjenju reakcijskih barijera za ključne reakcije kao što su reakcija redukcije kisika (ORR - *engl.* oxygen reduction reaction), reakcija razvijanja kisika (OER) i reakcija razvijanja vodika (HER), koje su bitne za razvoj ekološki prihvatljivih uređaja za pretvorbu energije.

Elektrokatalizatori su posebna vrsta katalizatora koja sudjeluje u elektrokemijskim reakcijama, djelujući na površini elektroda ili kao sama površina elektrode. Ovi katalizatori mogu biti heterogeni, poput nanočestica platine, ili homogeni, poput koordinacijskih kompleksa ili enzima. Njihova uloga je olakšati prijenos elektrona između elektrode i reaktanata te omogućiti međukemijske transformacije povezane s polureakcijama. Elektrokatalitički materijali povećavaju brzinu elektrokemijskih reakcija interakcijom s reagensima, mijenjajući reakcijske putove i smanjujući aktivacijsku energiju, a pritom se ne troše u procesu reakcije.

Brzina elektrokemijske reakcije ovisi ne samo o uvjetima poput temperature, tlaka i stanja čvrste površine, već i o električnom polju na međufaznoj granici elektroda-elektrolit i strukturi dvosloja elektrode. Modificiranjem elektrokatalizatora na površini elektrode može se

kontrolirati brzina reakcije. Prijelazni metali iz četvrte, pete i šeste periode, poput Fe, Rh, Pd, Ir, Pt, Au i njihovih legura, često se koriste kao učinkoviti elektrokatalizatori i nalaze primjenu u modernoj kemijskoj i petrokemijskoj industriji, pročišćavanju ispušnih plinova iz automobila, gorivnim ćelijama i drugim područjima. [22] Elektrokatalizatori, osim kataliziranja reakcije, moraju zadovoljiti i dodatne uvjete [15]:

- Velika brzina (gustoća struje) za željenu reakciju pri niskim prenaponima
- Visoka selektivnost – katalizator mora inhibirati usporedne, a katalizirati samo željene reakcije
- Mogućnost nanošenja prevlake velike površine na različite geometrijske oblike
- Otpornost na koroziju kada je elektrokemijska ćelija pod naponom, pri otvorenom strujnom krugu i pri prekidu strujnog kruga
- Visoku mehaničku stabilnost
- Trajnost.

Dan danas se elektrokatalizatori često razvijaju empirijskim metodama s obzirom na to da se ne zna dovoljno o razlozima zašto su neke reakcije specifične za određene elektrokatalizatore. Međutim, poznato je nekoliko faktora koji određuju elektrokatalitičku aktivnost pojedinog materijala.

Adsorpcija i jakost veze između adsorbenta (vrste koja se adsorbira) imaju važnu ulogu. Katalizator mora imati elektrone i/ili nepopunjene orbitale odgovarajuće energije kako bi se formirale veze odgovarajuće čvrstoće. Slaba  $\pi$ -veza između reaktanta i površine može biti korisna u početnom stupnju adsorpcije. Važan faktor je i dostupnost pogodnih energijskih nivoa u katalizatoru. Elektronska struktura elektrokatalizatora je osnovni faktor koji određuje njegovu aktivnost. Geometrijski faktori imaju važnu ulogu (posebno razmaci između aktivnih mjesta) jer oni mogu utjecati na [15]:

- a) vjerojatnost da velike molekule budu adsorbirane na više mjesta
- b) kinetiku reakcija između dvije specije adsorbirane na površini (npr. dva adsorbirana atoma vodika koja formiraju molekulu vodika)
- c) kinetiku razbijanja veza kada su dva fragmenta adsorbirana na površini.

Između dva elektrokatalizatora, bolji će biti onaj koji pri istom potencijalu generira veću struju, odnosno ima manji Tafelov nagib, manji prenapon i veću gustoću struje izmjene. Cilj elektrokatalize je dizajnirati površinu elektrode tako da se postigne visoka gustoća struje (odnosno velika brzina reakcije) u blizini ravnotežnog potencijala, pri niskom prenaponu. [15]

### 2.3.6.1. Materijali elektrokatalizatora

Velika je raznolikost materijala koji se proučavaju kao potencijalni elektrokatalizatori za reakciju razvijanja vodika u alkalnom mediju. Materijali koji sadrže plemenite metale i materijali bez plemenitih metala te se svaka skupina može podijeliti na čiste metale, legure i složenije komponente poput oksida, nitrida, karbida, selenida, itd. [21]

Materijali na bazi plemenitih metala, uključujući Pt, Ir i Ru, pokazuju odličnu katalitičku aktivnost u širokom rasponu pH za r.r.v. zbog svoje visoke gustoće struje izmjene i niskih vrijednosti Tafelovog nagiba.

Praktična primjena elektrokatalizatora na bazi plemenitih metala otežana je njihovom ograničenom sposobnošću disocijacije vode i visokom energetsom barijerom povezanom s Volmerovim korakom. Također, visoki troškovi materijala na bazi plemenitih metala i njihova oskudnost ograničavaju njihovu industrijsku primjenu u velikim razmjerima. [23]

Prijelazni metali poput Ni, Co, W, Fe, Mo pronalaze široku primjenu u elektrokatalizi, posebno za reakciju razvijanja vodika u alkalnom elektrolitu zbog svojih katalitičkih svojstva i trajnosti.

Nikal je jedan od najintenzivnije istraživanih prijelaznih metala zbog svoje pristupačnosti, katalitičkih svojstva, stabilnosti u alkalnom mediju i mogućnosti stvaranja visoko učinkovitih legura i kompozita. Na primjer, razvijeni su različiti Ni-ugljik kompoziti, poput rGO (reducirani grafen oksid), ugljikovih kvantnih točaka i nanocijevi, koji djeluju kao učinkoviti katalizatori za alkalni r.r.v., kombinirajući aktivnost nikla s vodljivošću, velikom površinom i stabilnošću ugljikovih materijala. [23]

Dopiranje prijelaznih metala heteroatomima pokazalo se kao djelotvorna metoda za poboljšanje katalitičkih svojstava jer omogućuje prilagodbu elektronske strukture osnovnih metala kroz lokalnu raspodjelu naboja, bez mijenjanja njihovih ključnih intrinzičnih svojstava. Legiranje prijelaznih metala također može unaprijediti elektrokatalitičku učinkovitost kombiniranjem različitih metala ili povećanjem omjera stvarne i geometrijske površine. [23]

Učinkovitost prijenosa elektrona tijekom elektrokemijskih reakcija ovisi o elektronskoj strukturi materijala elektrokatalizatora. Modifikacijom elektronske strukture mogu se olakšati procesi prijenosa naboja ili stvoriti učinkovita aktivna mjesta s niskim energetsom barijerama reakcije. Modifikacija površine vrši se npr. dopiranjem ili premazivanjem stabilnijim i aktivnijim slojem. S obzirom na utjecaj aktivne površine na katalitičku aktivnost, istražuje se

primjena nanostruktura. Nanostrukture povećavaju aktivnu površinu materijala čime se smanjuje radna gustoća struje. [8]

### 2.3.6.2. Korelacija između elektronske strukture i katalitičke izvedbe elektrokatalizatora

Za razumijevanje kemijske aktivnosti površine i katalize bitno je opisati kemijsku vezu između površine metala i molekule koja se adsorbira. Jens K. Nørskov i Bjørk Hammer su 1995. godine predložili teoriju centra  $d$ -vrpce kako bi objasnili adsorpciju tvari na katalizatoru. [24]

Model  $d$ -vrpce opisuje interakciju između valentnih stanja adsorbata i  $s$  i  $d$  stanja površine prijelaznog metala. Pomoću tog modela može se predvidjeti i objasniti adsorpcija malih molekula poput  $H^+$  i  $OH^-$  na površini metala čime se objašnjava veza između elektronskih struktura i katalitičkih svojstva. Prilikom stvaranja veze između adsorbiranog materijala i katalizatora, sposobnost adsorpcije uglavnom ovisi o položaju centra  $d$ -vrpce metalnog atoma katalizatora. Spajanje sa  $s$ -stanjima dovodi do pomaka i širenja adsorbata što jednako doprinosi energiji veze za sve prijelazne metale zbog toga što svi prijelazni metali imaju polupopunjene i vrlo široke  $s$ -vrpce. Formiranje veznih i protuveznih stanja između valentnih stanja i  $d$ -stanja metala tvori razlike između prijelaznih metala. [24]

Popunjenost protuveznih stanja određuje jačinu veze, a popunjenost stanja određena je energijom protuveznog stanja u odnosu na Fermijevu razinu energije. S obzirom na to da su protuvezna stanja uvijek iznad  $d$ -stanja, energija  $d$ -stanja, odnosno centar  $d$ -vrpce, u odnosu na Fermijevu razinu, dobar je pokazatelj jačine veze. Što  $d$ -stanja posjeduju višu energiju u odnosu na Fermijevu razinu, viša je energija protuveznih stanja i jača je veza.

Također, promjene u širini  $d$ -vrpce dovode do promjena u položaju centra  $d$ -vrpce zbog toga što se popunjenost  $d$ -vrpce ne mijenja kod prijelaznih metala što fiksira  $d$ -vrpcu na Fermijevu razinu. Dakle, u svakom metalnom sustavu dolazi do kompenzacije varijacije u širini  $d$ -vrpce pomicanjem  $d$ -stanja gore ili dolje ovisno o prirodi promjene. Širina  $d$ -vrpce značajno varira s koordinacijskim brojem metala, a  $d$ -vrpca se pomiče u skladu s time. Međutim, energije stvaranja veze se pomiču za jednak iznos. Kako se u periodnom sustavu elemenata pomičemo s desna na lijevo kroz prijelazne metale, metali postaju sve reaktivniji, a geometrija vezanja adsorbata se mijenja. Geometrijske promjene u adsorbatu utječu na položaj i broj energetskih brzina adsorbata koje se spajaju s metalnim stanjima. [24]

### 2.3.6.3. Platina

Elemente 8., 9. i 10. skupine možemo podijeliti u drugu i treću trijadu te se zajednički nazivaju platinskim elementima. Elementi druge trijade su rutenij (Ru), rodij (Rh) i paladij (Pd), odnosno laki platinski metali, a treće osmij (Os), iridij (Ir) i platina (Pt) ili teški platinski metali. Težnja lakih platinskih metala da upotpune 4d-orbitalu nije toliko izražena kod teških platinskih metala radi stabilnosti 6s-orbitale. [25]

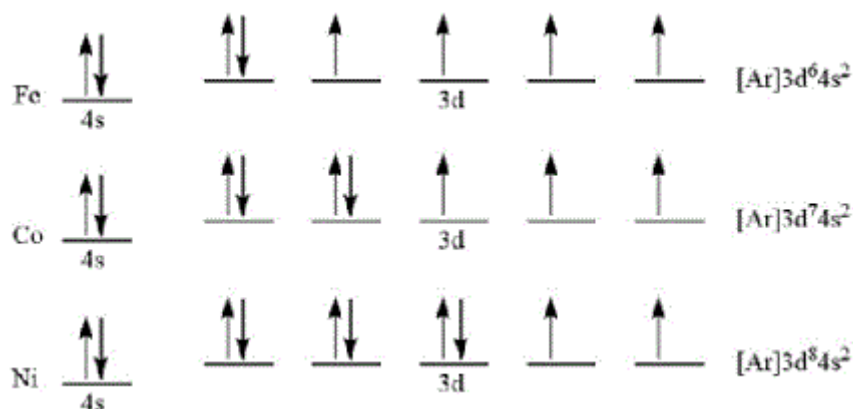
Platina je plemeniti metal elektronske konfiguracije  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$ . Metal je sivo-bijele boje i plošno centrirane kubične kristalne strukture. Lako se oblikuje i može se izvući u vrlo tanke žice i listiće. Otporna je na utjecaj zraka i vode, a tek pri zagrijavanju na oko 450 °C na njenoj površini se formira tanak sloj oksida  $\text{PtO}_2$ . Daljnjim zagrijavanjem polako gubi masu zbog stvaranja hlapljivog platina (VI) - oksida ( $\text{PtO}_3$ ). Ne otapa se u kiselinama, lužinama, vodenim otopinama soli i organskim tvarima, ali se otapa u zlatotopki te rastaljenim hidroksidima, sulfidima i cijanidima alkalijskih metala. Na povišenim temperaturama otporna je na klorovodik, dok pri oko 500 °C reagira s klorom. Platina je stabilna u prisutnosti sumpornih plinova, žive, rastaljenih sulfata, klorida, karbonata i rastaljenog stakla. Spužvasta platina snažno apsorbira plinove, osobito kisik, vodik i ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ), što je osnova njezine katalitičke aktivnosti. Sklona je stvaranju kompleksnih spojeva i legura s drugim platinskim metalima kao što su zlato (Au), molibden (Mo), volfram (W), kobalt (Co), nikal (Ni) i bakar (Cu). [26]

Platina ima široku primjenu. Koristi se kao katalizator u brojnim reakcijama, uključujući hidrogenaciju i dehidrogenaciju, izomerizaciju, dehidraciju, ciklizaciju, oksidaciju (primjerice amonijaka u dušičnu kiselinu) te u proizvodnji sumporne kiseline kontaktnim postupkom. Platina se također koristi kao katalizator u reakcijama za povećanje oktanskog broja benzina i drugih goriva. Osim u ulozi katalizatora izgaranja, platina se koristi i za uklanjanje otrovnih sastojaka nepotpunog izgaranja u automobilskim ispušnim sustavima, u obliku katalitičkih konvertera. [26]

### 2.3.6.4. Trijada željeza

Željezo (Fe), kobalt (Co) i nikal (Ni), elementi su 8., 9. i 10. skupine koji pripadaju trijadi željeza. Navedeni elementi lako prelaze u pasivno stanje te sva tri elementa pokazuju svojstvo feromagnetizma.

Njihove elektronske konfiguracije prikazane su *Slikom 11.*:



*Slika 11. Elektronske konfiguracije kemijskih elemenata trijade željeza (Fe, Co, Ni)*

Primjećuje se da elementi u periodnom sustavu elemenata čine horizontalan niz s rastućim brojem *d*-elektrona. [25]

#### 2.3.6.5. Nikal

Nikal je tvrdi, srebrno-bijeli metal koji se javlja u obliku kubičnih kristala. Savitljiv je, duktilan, te posjeduje iznimnu čvrstoću i otpornost na koroziju. Također, dobar je vodič topline i elektriciteta, a ispod temperature od 345 °C pokazuje magnetska svojstva. Postoji pet poznatih izotopa nikla.

U svom metalnom obliku, nikal je kemijski vrlo nereaktivan. Netopljiv je u hladnoj i vrućoj vodi te u amonijaku, a otporan je na djelovanje koncentrirane dušične kiseline i lužina. Međutim, topljiv je u razrijeđenoj dušičnoj kiselini i djelomično topljiv u razrijeđenoj klorovodičnoj i sumpornoj kiselini. Nikal je najpoznatiji po svojim dvovalentnim spojevima, s najvažnijim oksidacijskim stanjem od + 2, iako postoje spojevi u kojima metal ima oksidacijsko stanje od - 1 do + 4. Spojevi nikla često su plave i zelene boje, te su često hidratizirani. [27]

Nikal hidroksid obično se pojavljuje u obliku zelenih kristala koji se mogu istaložiti kada se u otopinu niklovih (II) soli doda vodena lužina. Netopljiv je u vodi, ali se lako otapa u kiselinama i amonijevom hidroksidu. Niklov oksid je zelena praškasta krutina koja postaje žuta zagrijavanjem. Teško ga je dobiti jednostavnim zagrijavanjem nikla u prisutnosti kisika, pa se

najčešće dobiva zagrijavanjem nikal hidroksida, karbonata ili nitrata. Niklov oksid lako se otapa u kiselinama, ali je netopljiv u hladnoj i toploj vodi. [27]

Primarna upotreba nikla je u proizvodnji legura, poput nehrđajućeg čelika, koji čini oko 67 % ukupne proizvodnje nikla. Najveća primjena nehrđajućeg čelika je u izradi kuhinjskih sudopera, ali se koristi i u brojnim drugim područjima. Druge legure nikla također imaju značajne primjene. Na primjer, legura nikla i bakra koristi se za cijevi u postrojenjima za desalinizaciju morske vode. Poniklani čelik koristi se u proizvodnji oklopnih ploča i protuprovalnih trezora. Legure nikla posebno su cijenjene zbog svoje čvrstoće, otpornosti na koroziju i, u slučaju nehrđajućeg čelika, estetske privlačnosti. [27]

#### *2.3.6.6. Kobalt*

Kobalt (Co) pripada skupini prijelaznih metala u periodnom sustavu elemenata. Ima atomski broj 27 i atomsku masu 58,93. Kobalt je prvi put otkrio 1735. godine George Brandt u švedskom gradu Stockholmu. Kobalt je relativno bogat element u prirodi, s koncentracijama od oko 10 do 30 dijelova na milijun. Najčešće rude koje sadrže kobalt uključuju kobaltit, smaltit, klorantit i lineit.

Kobalt je čvrst, sivi metal koji po izgledu podsjeća na željezo i nikal. Iako je kobalt duktilan, također je donekle savitljiv. Duktilnost označava sposobnost metala da se oblikuje u tanke žice, dok savitljivost podrazumijeva mogućnost kovanja u tanke listove. Zajedno s niklom i željezom, kobalt je jedan od tri prirodna magnetska metala. Kada se kobalt kombinira s drugim metalima za stvaranje legura, njegova magnetska svojstva postaju još izraženija nego kod čistog metala. [28]

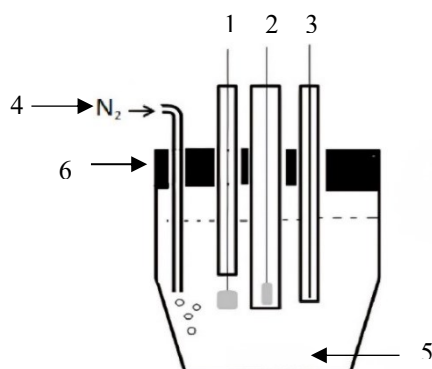
Danas se koristi u raznim primjenama, uključujući magnete, pigmente za boje, stakla, pa čak i u terapiji raka. Najvažnija primjena kobalta je u proizvodnji superlegura. Superlegure su izrađene od mješavine željeza, kobalta, nikla, kroma, volframa, aluminijska i titana. Ove legure su otporne na koroziju i zadržavaju svoja fizikalna i kemijska svojstva na visokim temperaturama. Superlegure se koriste u situacijama gdje su metali izloženi velikom opterećenju i visokim temperaturama, poput dijelova aviona kao što su komponente mlaznih motora i plinske turbine. U plinskim turbinama, superlegure su ključne jer mogu izdržati ekstremno visoke temperature potrebne za proizvodnju električne energije. [28]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovoga rada temelji se na reakciji elektrolize vode. Provođi se reakcija elektrolize vode u alkalnom mediju te se ispituju katalitička svojstva različitih elektrokatalitičkih materijala.

#### 3.1. Elektrokemijski reaktor

Mjerenja su provedena u elektrokemijskom reaktoru koji sadrži troelektrodni sustav. Takav sustav sastoji se od radne elektrode, protuelektrode i referentne elektrode. Sva mjerenja provedena su na sobnoj temperaturi od  $21 \pm 2$  °C. Na *Slici 12.*, prikazan je shematski prikaz troelektrodnog sustava, a *Slika 13.* prikazuje elektrolizer s različitim radnim elektrodama korištenim za provedbu mjerenja.



*Slika 12. Shematski prikaz elektrokemijskog reaktora: protuelektroda (1), radna elektroda (2), referentna elektroda (3), uvodnik za plinove (4), elektrolit (5) i poklopac reaktora (6)*



*Slika 13. Elektrolizer s različitim radnim elektrodama, s lijeva na desno, Pt pločica, Pt RDE, Ni, CoCrMo*



## 3.2. Elektrode

### 3.2.1. Radna elektroda

Za provedbu mjerenja korištene su četiri različite radne elektrode:

- Platinska pločica ( $1 \text{ cm}^2$ )
- Platinska rotirajuća disk elektroda (RDE) ( $0,07 \text{ cm}^2$ )
- Niklova elektroda ( $0,196 \text{ cm}^2$ )
- Kobalt/krom/molibden (Co64Cr30Mo6) elektroda ( $0,196 \text{ cm}^2$ ).

Prije svakog mjerenja, površinu elektrode potrebno je pripremiti kako bi se osigurala točnost i ponovljivost rezultata uklanjanjem mogućih nečistoća na površini. Površina se prvo obrađuje mehanički zatim, ultrazvučno i na kraju elektrokemijski. Mehanička obrada površine koristi se za uklanjanje grubih nepravilnosti, površinskih onečišćenja, oksidnih slojeva i korozivskih produkata s površine materijala. Ultrazvučnim čišćenjem uklanjaju se preostale čestice prljavštine, prašine te ostataka nakon mehaničke obrade. Elektrokemijskom obradom uklanjaju se mikroskopski slojevi materijala s površine.

Mehanička obrada elektroda započinje brušenjem elektroda brusnim papirom velike finoće (1000), nakon čega slijedi poliranje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prahom u suspenziji, granulacije kako slijedi  $1 \mu\text{m}$ ,  $0,3 \mu\text{m}$  i  $0,05 \mu\text{m}$ , do zrcalno sjajne površine.

Nakon mehaničke obrade, elektrode su isprane u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 3 min, prvo u otopini etanola, a zatim i u vodi. Na kraju su elektrode očišćene elektrokemijski, katodnim čišćenjem. Tijekom elektrokemijske obrade površine, elektrode su držane na konstantnoj gustoći struje od  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$  u trajanju od 1800 s (30 min).

Ispitivan je utjecaj pripreme površine, kao i utjecaj položaja elektrode na elektrokatalitička svojstva materijala. Stoga su za Pt RDE i Ni elektrodu provedena mjerenja sa i bez mehaničke obrade površine. CoCrMo elektroda i Pt pločica su obrađene bez mehaničke obrade površine. Površinu Pt pločice nije bilo moguće mehanički obraditi radi krhkosti njezine izvedbe. U slučaju kada mehanička obrada nije moguća prelazi se na drugi korak pripreme.

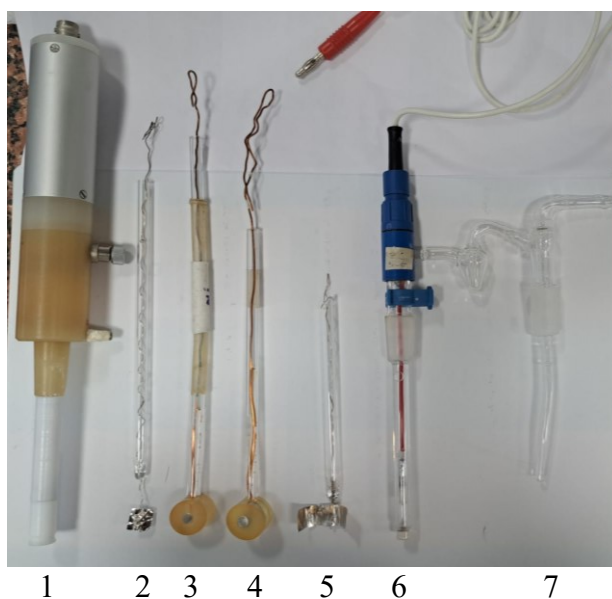
### 3.2.2. Referentna elektroda

Kao referentna elektroda u ovom troelektrodnom sustavu, tijekom svih mjerenja, korištena je zasićena kalomel elektroda (ZKE). Potencijal zasićene kalomel elektrode je za 0,242 V pozitivniji od standardne vodikove elektrode (SVE). Sve vrijednosti potencijala u ovome radu dane su u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu.

### 3.2.3. Protuelektroda

Kao protuelektroda korištena je elektroda od platinskog lima površine 3,7 cm<sup>2</sup> (dužine 3,7 cm i visine 1 cm). Radi postizanja simetričnog električnog polja, protuelektroda je savijena u polukrug i postavljena na način da se radna elektroda nalazi u sredini protuelektrode.

*Slika 14.* prikazuje sve elektrode korištene za provedbu mjerenja i uvodnik za plinove.



*Slika 14. Elektrode korištene za provedbu mjerenja (Pt RDE (1), Pt pločica (2), Ni elektroda (3), CoCrMo (4) i protuelektroda (5), zasićena kalomel elektroda (6) i uvodnik za plinove (7)*

### 3.3. Elektrolit

Mjerenja su provedena u alkalnom mediju. Kao elektrolit korištena je 1,0 M vodena otopina natrijeva hidroksida (NaOH), pH vrijednosti 14. Otopina je pripravljena otapanjem 40,00 g NaOH visoke čistoće ( $M = 40,0 \text{ g mol}^{-1}$ ) u  $1,0 \text{ dm}^3$  redestilirane vode. Prije početka izvedbe eksperimenta otopina je deaerirana kontinuiranim provođenjem mjehurića čistog dušika, kroz vrijeme od 10 min. Na ranije prikazanoj *Slici 13.* nalazi se elektrolizer korišten za provedbu mjerenja u laboratoriju s različitim radnim elektrodama.

### 3.4. Mjerne tehnike

Ispitivanje katalitičkih svojstva za reakciju razvijanja vodika na elektrodama od platine, nikla i slitine kobalta, kroma i molibdena, provedeno je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) i polarizacijskim mjerenjima.

#### 3.4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS (*engl.* electrochemical impedance spectroscopy) je elektrokemijska tehnika koja daje podatke o kinetici i mehanizmu različitih elektrokemijskih sustava. U elektrokemiji, glavna primjena EIS-a je karakterizacija elektrokemijskih procesa, ali se također koristi kao alat za optimizaciju elektrokemijskih uređaja te za široku primjenu u područjima poput zaštite materijala, elektrokatalize u gorivnim ćelijama, fotokatalize, elektrokemijskih biosenzora, fotonapona, solarnih ćelija i svih vrsta sekundarnih baterija. EIS je tehnika "funkcije prijenosa" koja modelira izlazni signal (izmjenična struja ili izmjenični napon) u ulazni signal (izmjenični napon ili izmjenična struja) u širokom rasponu frekvencija. Osnovna prednost ove metode je za karakterizacija proučavanog elektrokemijskog sustava. Moguće je skenirati područje od visokih (MHz) do niskih (mHz) frekvencija što omogućava karakterizaciju elektrokemijskog procesa u jednom skeniranju.

EIS mjerenja u elektrokemijskom sustavu mogu se modelirati na ekvivalentni električni krug koji se sastoji od komponenti poput otpornika, kondenzatora i zavojnice povezanih na različite načine. Svaki proces može se predstaviti analognim ekvivalentnim električnim krugom koji je karakteriziran različitom vremenskom konstantom. Prethodna procjena valjanosti podataka,

preduvjet je za simulaciju EIS-a. S obzirom na to da ne postoji jedinstven model kruga za određeni impedancijski spektar i da kvaliteta modeliranja raste s brojem komponenti, od iznimne je važnosti da svaka komponenta bude povezana s pojedinačnim procesom ili njegovim dijelom pomoću znanstvene logike. [29] [30] [31]

Tijekom rada u vremenskoj domeni, kao što je to slučaj prilikom korištenja voltometrijskih tehnika, neke od procesa je teško ili nemoguće analizirati. Pri radu u domeni frekvencije, korištenjem širokog raspona frekvencija, EIS pojednostavljuje složen elektrokemijski sustav dekonvuliranjem u pojedinačne procese s različitim vremenskim konstantama. Spori procesi ispituju se pri niskim frekvencijama, i obratno, procesi koji imaju brzu kinetiku sustava proučavaju se pri visokim frekvencijama. Odgovor elektrokemijskog sustava na određenu perturbaciju, reguliran je s tri procesa, od kojih svaki pokazuje različitu vremensku konstantu:

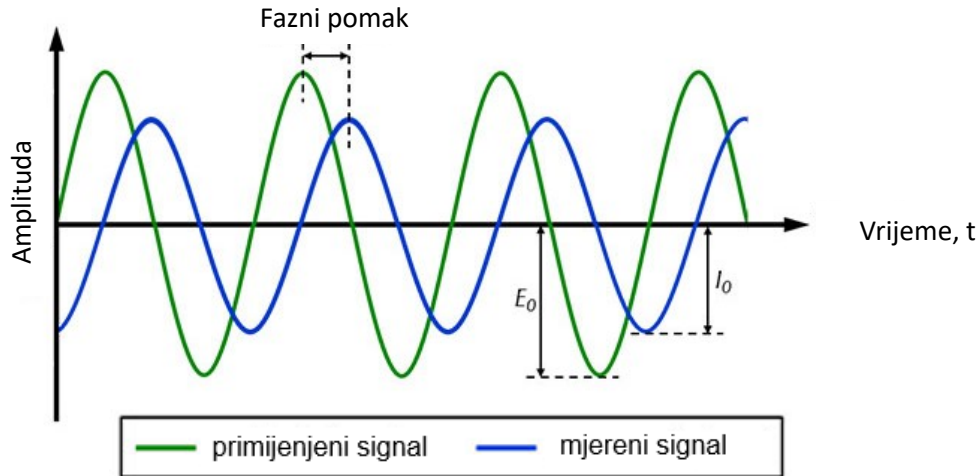
1. Punjenje/praznjenje elektrokemijskog dvosloja
2. Kinetika Faradayeve reakcije
3. Difuzija redoks vrsta na granici elektrolit/elektroda. [32]

#### *3.4.1.1. Prikaz podataka elektrokemijske impedancijske spektroskopije*

Vrijednost sinusoidalnog signala,  $x(t)$ , dana je projekcijom rotirajućeg vektora određene duljine koji rotira u smjeru suprotnom od kazaljke na satu s konstantnom kutnom frekvencijom  $\omega$ , na kosinusnu os trigonometrijske kružnice. Pri usporedbi dva sinusoidalna signala (*Slika 15.*) iste frekvencije, u obzir se uzimaju vrijednosti frekvencije i faznog pomaka pa se vrijednost sinusoidalnog signala prikazuje jednadžbom: [29] [30] [31]

$$I(t) = A \sin(\omega t + \varphi) \quad (35)$$

pri čemu je  $I(t)$  trenutačna struja (A),  $A$  maksimalna amplituda,  $\omega$  ( $\omega = 2\pi f$ ) frekvencija ( $\text{rad s}^{-1}$ ),  $t$  vrijeme (s) i  $\varphi$  fazni pomak (rad). [32]



Slika 15. Sinusoidni pobudni signal (zeleni) i sinusoidni odzivni signal (plavi) [33]

Impedancija sustava dobiva se iz jednadžbe:

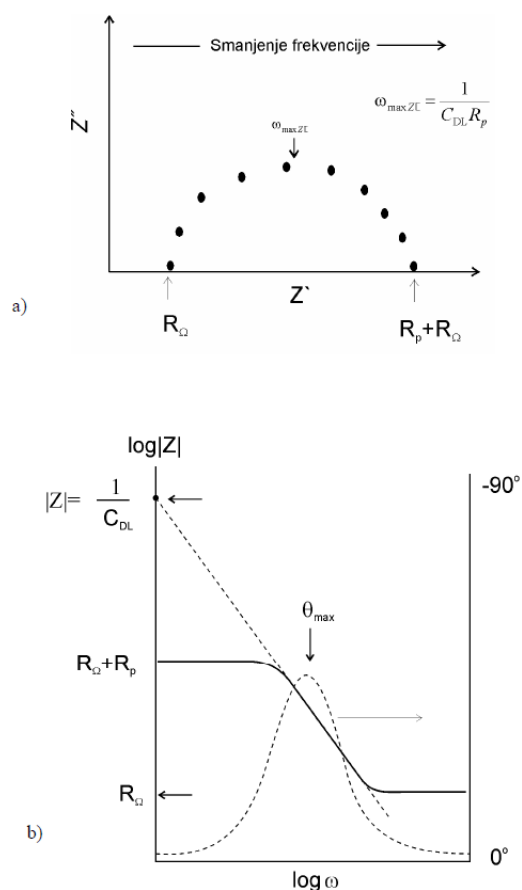
$$Z = \frac{E}{I} = |Z|e^{i\varphi} = Z_0 (\cos\varphi + i \sin\varphi) \quad (36)$$

gdje su  $Z$  impedancija,  $E$  potencijal,  $I$  struja,  $\omega$  frekvencija i  $\varphi$  fazni pomak. Crtanjem primijenjenog sinusoidalnog signala na osi  $x$ , a signala odziva na  $y$  os, kao rezultat dobiva se tzv. Lissajousov dijagram. Prije postojanja moderne instrumentacije, jedini način za analizu impedancije bila je Lissajousova analiza.

Izraz impedancije dijeli se na realni i imaginarni dio te postavljanjem realne komponente impedancije na  $x$  os i imaginarne na  $y$  os, formira se Nyquistov dijagram prikazan pod a) na Slici 16. Svaka točka Nyquistovog dijagrama je vrijednost impedancije pri određenoj frekvenciji. Na apscisi, s desne strane dijagrama, mjerenje se provodi pri niskim frekvencijama, a generirane impedancije pri višim frekvencijama prikazane su na lijevoj strani dijagrama.

Drugi način za prikaz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije je Bodeov dijagram (Slika 16. (b)). Bodeov dijagram sastoji se od dva odvojena logaritamska grafa [29] [30] [31]:

- Magnituda u odnosu na frekvenciju
- Fazni kut u odnosu na frekvenciju.



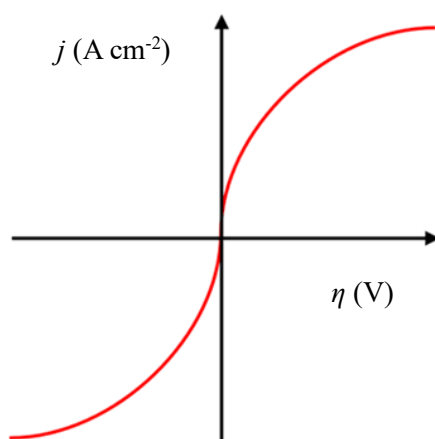
Slika 16. Nyquistov (a) i Bodeov (b) dijagram [34]

Impedancija se mjeri primjenom potencijalnog vala na radnu elektrodu i bilježenjem rezultirajućeg strujnog vala te se iz nastalih valova izdvajaju i skiciraju  $|Z|$ ,  $\varphi$ ,  $Z_{\text{real}}$  i  $Z_{\text{imag}}$ . Spektar se dobiva mjerenjem ovih parametara za potencijalne valove različitih frekvencija. [35]

### 3.4.2. Polarizacijska mjerenja

U metodama promjene potencijala (potenciodinamičke metode), mjeri se struja tijekom linearne promjene potencijala s vremenom između dvije vrijednosti. Početni potencijal,  $E_1$ , je potencijal pri kojemu nema elektrokemijske aktivnosti, dok je krajnji potencijal,  $E_2$ , potencijal pri kojemu je reakcija kontrolirana prijenosom mase što znači da je brzina reakcije ograničena difuzijom reaktanta do površine elektrode, a ne kinetikom.

U linearnoj voltametriji s promjenom potencijala, mjerenje završava s potencijalom  $E_2$ , a kod mjerenja cikličke voltametrije potencijal se vraća na  $E_1$ . Odabir potencijala određuje pogonsku silu za prijenos elektrona i oksidacijsko stanje uključenih vrsta. Voltametrijske metode kao rezultat daju struja-potencijal krivulje (Slika 17.) s karakterističnim značajkama za reakcijski mehanizam i kinetičke uvjete. Korisna je za procjenu reakcijskih mehanizama, posebno u slučajevima povezanih homogenih reakcija ili adsorpcije na površini. Navedenom tehnikom dobivaju se kvantitativne informacije u obliku kinetičkih parametara. Iz odaziva struja-potencijal dobivene su Tafelove krivulje te je izračunat Tafelov nagib i gustoća struje izmjene. [36]



Slika 17. Krivulja struja-potencijal [37]

### 3.4.3. Provedba mjerenja

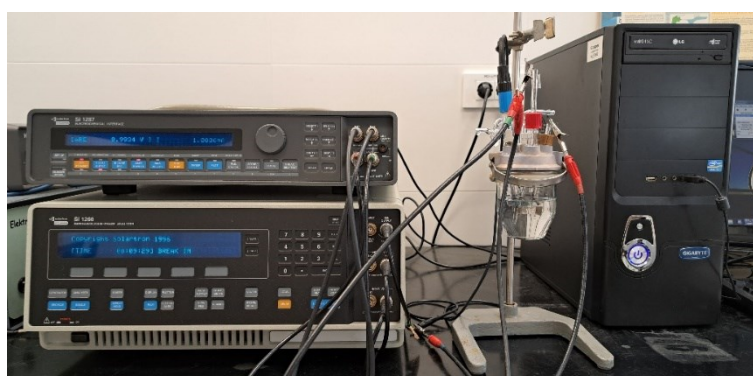
Polarizacijske krivulje i impedancijski spektri snimljeni su nakon provedbe katodnog čišćenja, odnosno nakon držanja elektrode pri konstantnoj gustoći struje. Na taj način, postignuta je dobra reproducibilnost mjerenja. Tijekom impedancijskih mjerenja, radna

elektroda polarizirana je konstantnim katodnim potencijalom na kojeg je superponirana sinusoidalna pobuda potencijala niske amplitude od  $\pm 5$  mV. Impedancijski spektri snimani su u rasponu frekvencija od 500 kHz do 0,005 Hz. Mjerenja su provedena slijedno u rasponu prenapona od - 50 mV do - 400 mV u odnosu na ravnotežni potencijal za reakciju razvijanja vodika (-1,067 V) te je prije početka i na kraju provedeno mjerenje na potencijalu otvorenog kruga (ocp – *engl.* open circuit potential). Također, između svakog mjerenja elektroda je stavljena na ocp na 2-3 min.

Polarizacijska mjerenja provedena su od ravnotežnih do visokih potencijala, odnosno od -1,067 V do -1,517 V, a brzina promjene potencijala iznosi  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

Za provedbu mjerenja korištena je računalno upravljana aparatura koja se sastoji od potencioštata/galvanostata, elektrokemijskog sučelja, analizatora frekvencijskog odaziva i osobnog računala. Mjerenja cikličke voltametrije i polarizacijska mjerenja provode se na uređaju *Solatron analytical, SI 1287 Electrochemical interface*, a podaci se prikazuju u sustavu *CorrView*<sup>®</sup> i *CorrPlot*<sup>®</sup>.

Za impedancijska mjerenja se provode na istom uređaju uz analizator frekvencijskog odziva *Solatron analytical, SI 1260, Impedance/gain-phase analyzer*, a podaci se prikazuju i obrađuju u programu *ZPlot*<sup>®</sup> i *Zview*<sup>®</sup>. Na *Slici 18.* se nalazi prikaz aparature tijekom provedbe mjerenja.



*Slika 18. Prikaz aparature tijekom provedbe mjerenja*



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovome radu ispitivan je utjecaj pripreme površine, geometrije sustava i odabira materijala elektrokatalizatora na katalitičku aktivnost reakcije razvijanja vodika. Prvo su provedena mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije nakon čega su uslijedila polarizacijska mjerenja i obrada podataka. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije obrađeni su uz modeliranje električnog ekvivalentnog kruga i analizom impedancijskih parametara. Rezultati polarizacijskih mjerenja obrađeni su provedbom Tafelove ekstrapolacije iz grafičkih prikaza ovisnosti potencijala o logaritmu gustoće struje. Svi podaci obrađeni su na geometrijskoj i aktivnoj površini materijala elektrode.

### 4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

#### 4.1.1. Ispitivanje Pt elektroda

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije započeta su ispitivanjem katalitičke aktivnosti na platini. Za ispitivanja korištena su dva tipa platinskih elektrode: platinska rotirajuća disk elektroda (Pt RDE) i platinska elektroda u obliku pločice (Pt pločica).

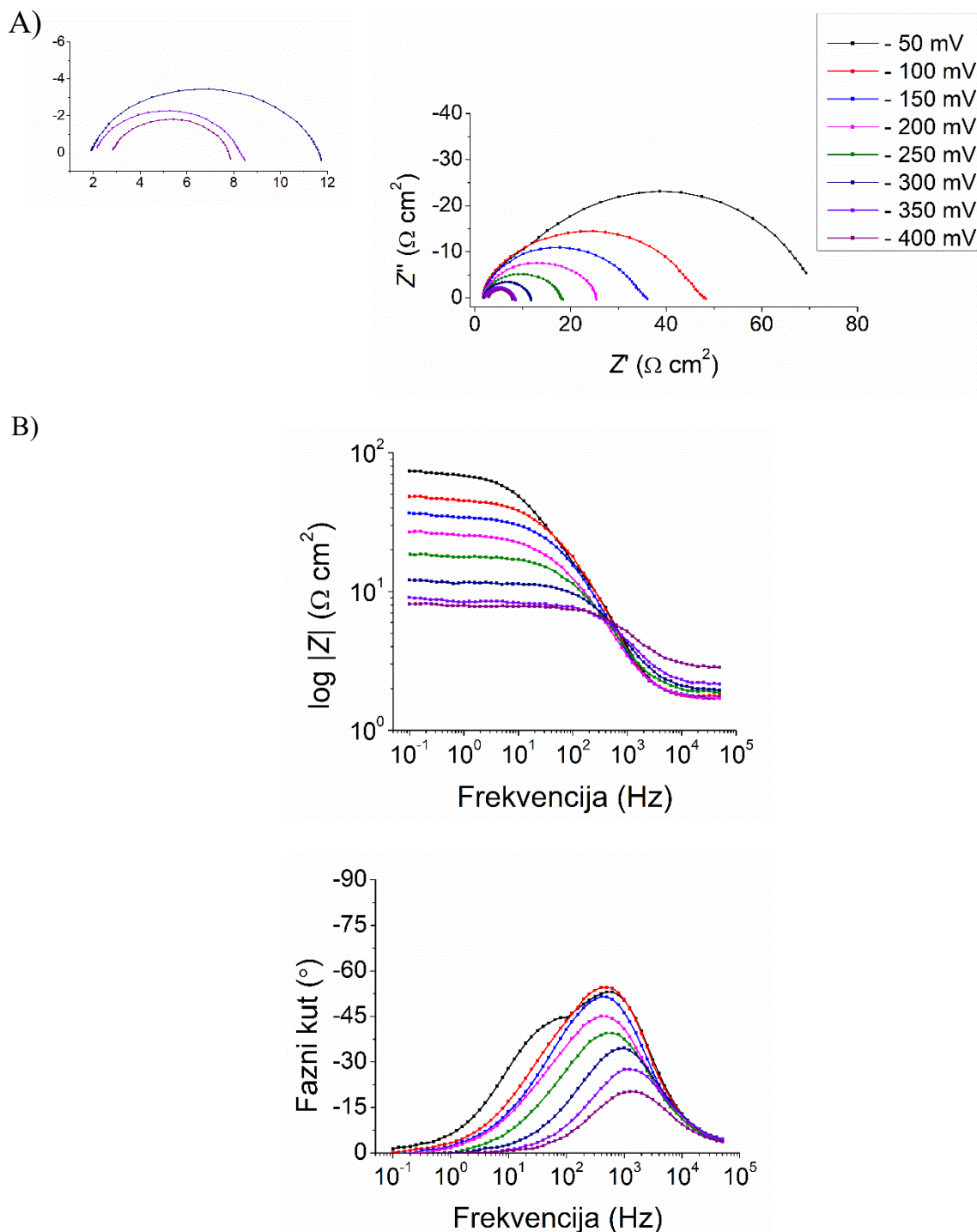
##### *4.1.1.1. Ispitivanje utjecaja pripreme površine (Pt RDE nepolirana i Pt RDE polirana elektrode)*

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije započeta su ispitivanjem katalitičke aktivnosti na platinskoj rotirajućoj disk elektrodi. U ovom koraku ispitivan je utjecaj pripreme površine na katalitičku aktivnost stoga su mjerenja provedena na poliranoj i na nepoliranoj platinskoj rotirajućoj disk elektrodi.

Nadalje, važno je napomenuti da iako postoji mogućnost rotacije navedene elektrode, ta se mogućnost nije provodila u ovom sustavu kako bi sva mjerenja bila provedena pri jednakim hidrodinamičkim uvjetima. Tijekom reakcije razvijanja vodika primijećeno je stvaranje mjehurića vodika koji su zbog geometrije sustava ostali "zalijepljeni" za površinu elektrode čime su utjecali na kinetiku reakcije usporavajući prijenos naboja.

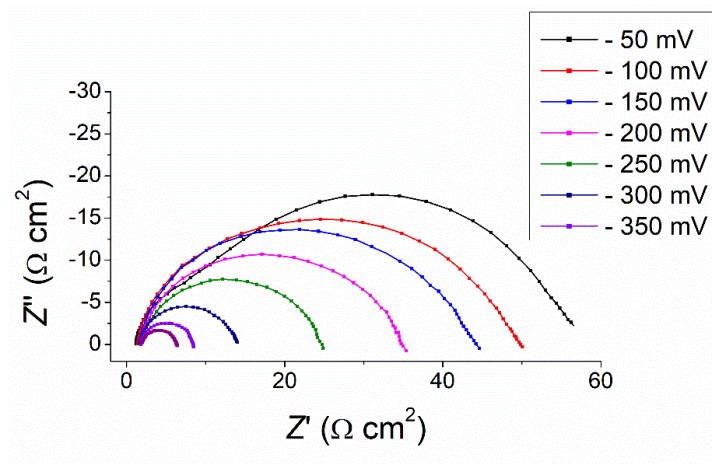
Rezultati mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije za sve materijale i vrste obrade površine, prikazani su Nyquistovim dijagramom pod A) i pomoću dva Bodeova dijagrama pod B) za različite prenapone u rasponu od – 50 mV do – 400 mV.

Slika 19. prikazuje dobivene rezultate elektrokemijske impedancijske spektroskopije za nepoliranu platinsku RDE i Slika 20. za poliranu platinsku RDE.

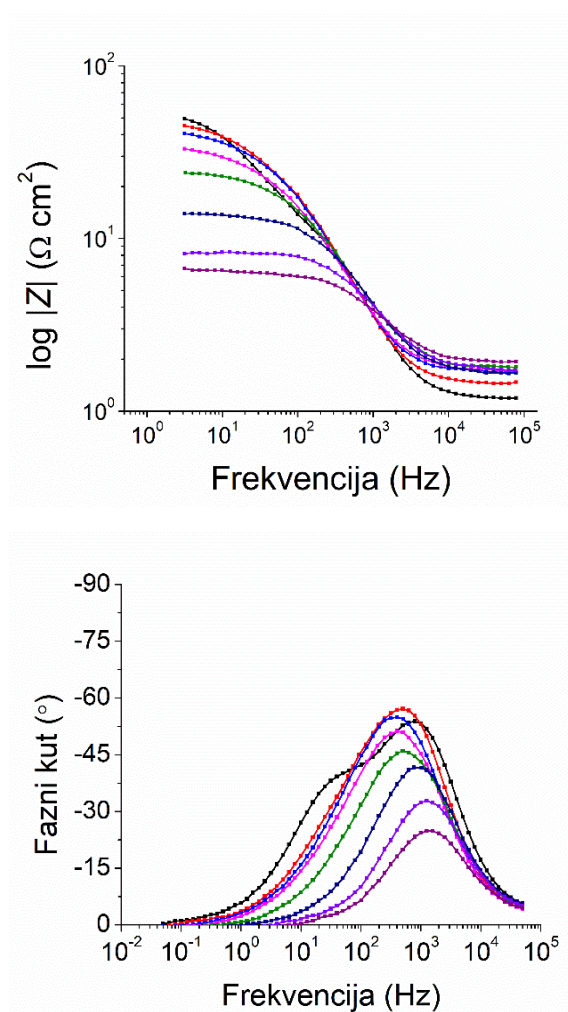


Slika 19. Nyquistov prikaz (A) i Bodeov prikaz (B) EIS spektara za nepoliranu Pt RDE u rasponu prenapona – 50 mV do – 400 mV .

A)



B)



Slika 20. Nyquistov prikaz (A) i Bodeov prikaz (B) EIS spektara za poliranu Pt RDE u rasponu prenapona  $-50\text{ mV}$  do  $-400\text{ mV}$ .

Nyquistovi prikazi impedancijskih odziva za ispitivane materijale pokazuju karakteristične polukrugove, koji sugeriraju prisutnost otpora prijenosu naboja i kapaciteta dvosloja na površini elektrode. Promjena veličine polukrugova s promjenom potencijala ukazuje na varijacije u otporu, što može biti povezano s promjenama u elektrokemijskoj aktivnosti površine elektrode.

U Nyquistovom prikazu primjećuje se trend smanjenja promjera polukruga s povećanjem vrijednosti prenapona za reakciju razvijanja vodika. Spomenuti promjer polukruga u Nyquistovom prikazu odgovara vrijednosti otpora prijenosu naboja,  $R_{CT}$  (*engl.* charge transfer resistance).

Otpor prijenosu naboja predstavlja otpor prijenosu iona iz solvativiranog ionskog stanja na granici faza elektroda | elektrolit čija je posljedica aktivacijska polarizacija.  $R_{CT}$  je direktno povezan s gustoćom struje izmjene prema jednadžbi:

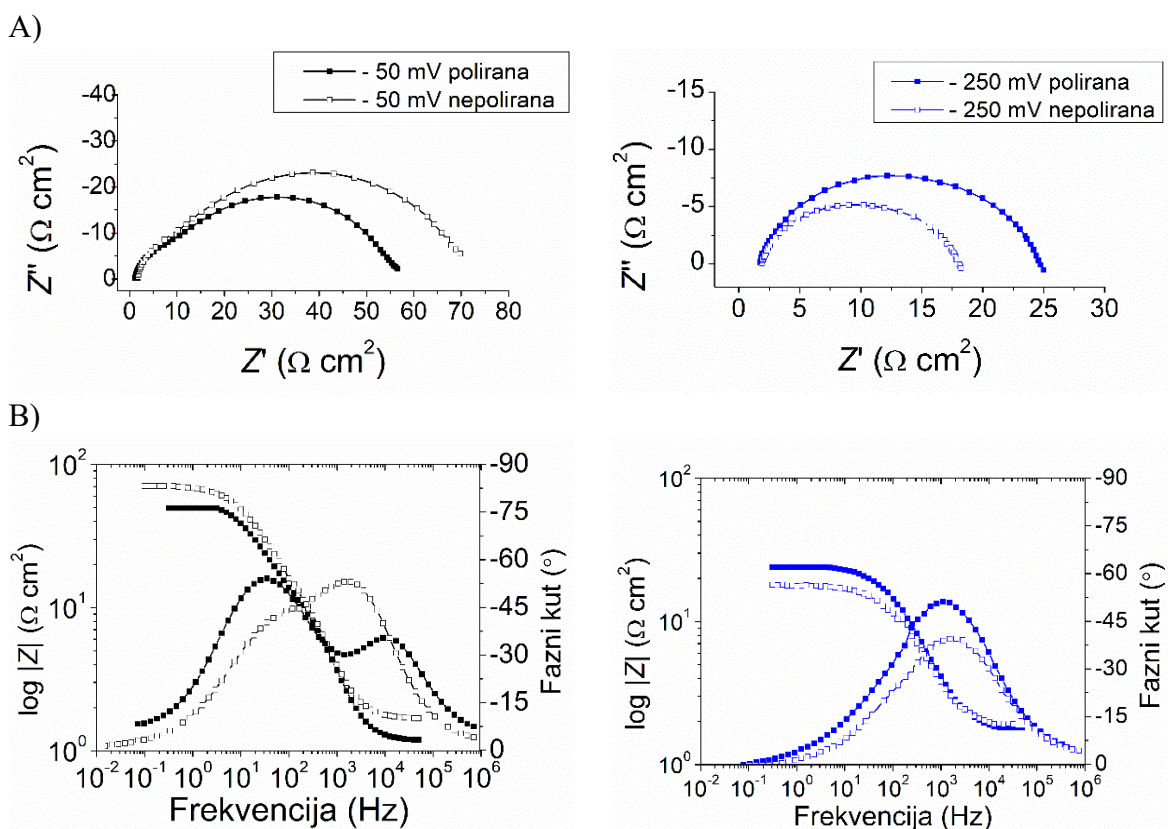
$$R_{CT} = \frac{RT}{nF j_0} \quad (37)$$

pri čemu je  $R_{CT}$  otpor prijenosu naboja ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ),  $R$  opća plinska konstanta ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  temperatura (K),  $n$  broj izmijenjenih elektrona,  $F$  Faradayeva konstanta ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ) i  $j_0$  gustoća struje izmjene ( $\text{A cm}^{-1}$ ). [38] Dakle, smanjenjem vrijednosti  $R_{CT}$  povećava se vrijednost  $j_0$  i povećava se brzina reakcije.

Iz prikazanih impedancijskih spektara može se zaključiti da se povećanjem vrijednosti prenapona, smanjuje otpor i povećava se brzina reakcije. Odgovarajući trend primjećuje se i na prikazu rezultata pomoću Bodeovog dijagrama. Na dijagramu ovisnosti magnitude, odnosno logaritma impedancije o frekvenciji primjećuje se smanjenje iznosa impedancije kako se ide prema višim iznosima prenapona. A na prikazu ovisnosti faznog kuta o frekvenciji, primjećuje se smanjenje negativnog kuta frekvencije s povećanjem vrijednosti prenapona.

Ono što je karakteristično svim sustavima koji sadrže platinu kao radnu elektrodu je pojava dva polukruga, odnosno dvije vremenske konstante, pri prenaponu – 50 mV . Jedan na visokim frekvencijama i drugi na niskim frekvencijama. Pojava dviju vremenskih konstanti najviše je izražena u Bodeovom prikazu ovisnosti faznog kuta o frekvenciji. Smanjenje oba dva polukruga s primijenjenim katodnim prenaponom ukazuje na to da su obje vremenske konstante povezane s kinetikom reakcije.

Slična pojava može se pronaći i u literaturi. Istraživanja na platini koja su proveli Bai, Harrington i Conway 1987., pokazuju pojavu dviju vremenskih konstanti, odnosno dva polukruga koji ovise o prenaponu. [39] Pojavu dva polukruga s radijusom koji ovisi o prenaponu predviđa jedna jednačba za reakciju razvijanja vodika. U radu Fourniera i suradnika, pojava polukruga pri visokim frekvencija povezuje se s poroznom strukturom elektrode. [40] Također bitno je primijetiti oblik dobivenih polukruga. Oblik dobivenih polukruga nije savršen, već je spljošten, što se povezuje s odstupanjem od idealnog kapacitivnog ponašanja. Usporedbom rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije za poliranu i nepoliranu platinsku rotirajuću disk elektrodu na prenaponima od  $-50$  mV i  $-200$  mV (Slika 21.) primjećuje se utjecaj obrade površine na katalitičku aktivnost.



Slika 21. Usporedba EIS spektara, A) Nyquistov prikaz i B) Bodeov prikaz za poliranu i nepoliranu Pt RDE pri potencijalu  $-50$  mV i  $-250$  mV

Primjećuje se da pri niskom prenaponu obrađena površina pokazuje bolje rezultate, odnosno manje vrijednosti  $R_{CT}$ , dok je pri višem prenaponu obratno. Pretpostavlja se da je razlog tomu pojava dviju vremenskih konstanti pri niskim prenaponima i različitoj kinetici sustava. Stoga se zaključuje da bolju katalitičku aktivnost, odnosno bržu kinetiku reakcije pokazuje materijal neobrađene površine.

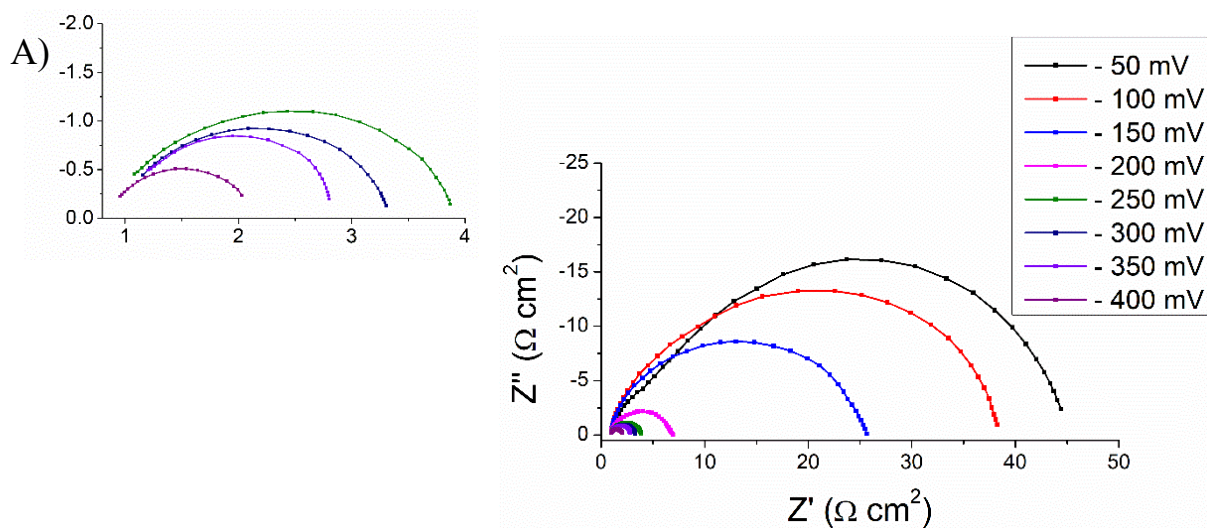
#### 4.1.1.2. Ispitivanje utjecaja geometrije površine (Pt RDE napolirana i Pt elektrode)

Uz ispitivanje utjecaja obrade površine na katalitičku aktivnost, ispitan je i utjecaj geometrije na katalitičku aktivnost materijala. Provedena su mjerenja za elektrodu izrađenu od platinske pločice kao elektrokatalizatora. Rezultati EIS mjerenja prikazani su *Slika 22*. Geometrija sustava je takva da je radna elektroda položena okomito u odnosu na protuelektrodu, odnosno zbog izvedbe elektroda bilo je nemoguće površine elektroda postaviti jednu nasuprot drugoj.

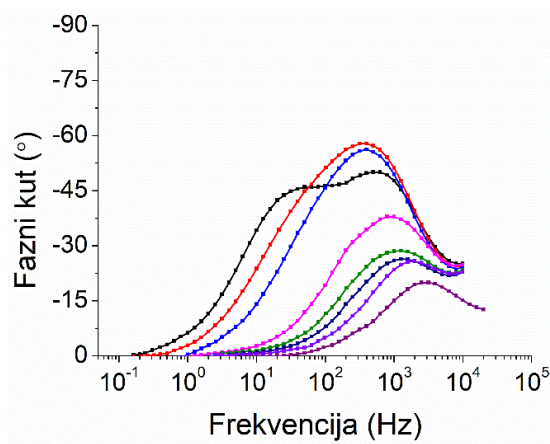
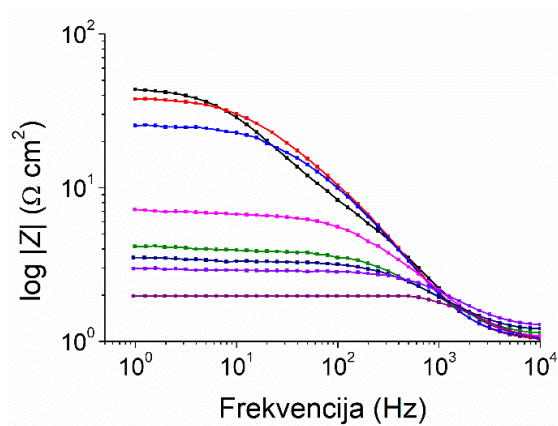
Usporedbom dobivenih rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije za platinsku pločicu i napoliranu platinsku RDE (*Slika 23*.) moguće je zaključiti o utjecaju geometrije sustava na katalitičku aktivnost.

Zbog promjene u geometriji, mjehurići vodika lakše su se "odvajali" s površine što je posljedično imalo utjecaj na kinetiku sustava. Kao što je već spomenuto ranije, i ovdje se primjećuje trend smanjenja otpora prijenosu naboja povećanjem vrijednosti katodnog prenapona i pojava dviju vremenskih konstanti pri  $-50$  mV.

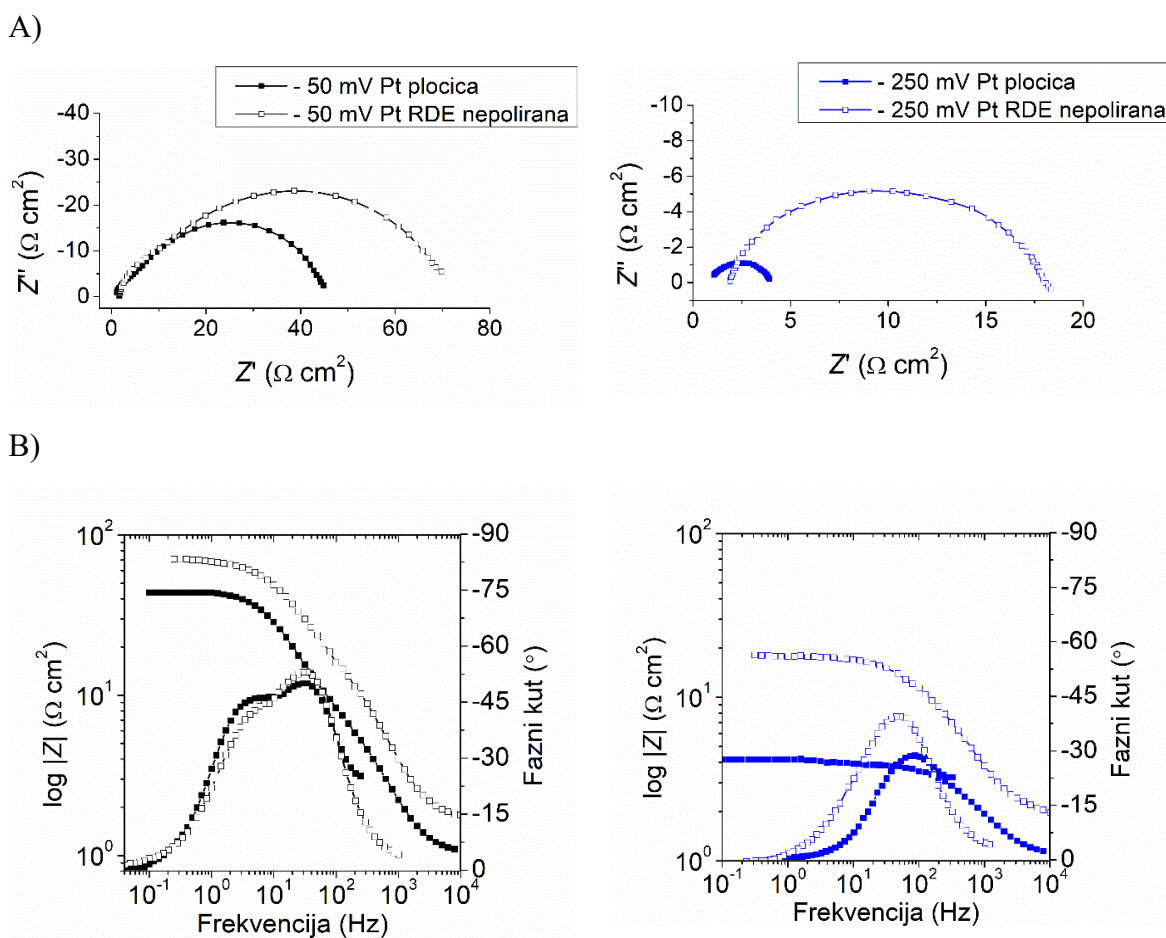




B)



Slika 22. Nyquistov prikaz (A) i Bodeov prikaz (B) EIS spektara za platinsku pločicu u rasponu prenapona – 50 mV do – 400 mV



Slika 23. Usporedba EIS spektara, A) Nyquistov prikaz i B) Bodeov prikaz za Pt pločicu i nopoliranu Pt RDE pri potencijalu - 50 mV i - 250 mV

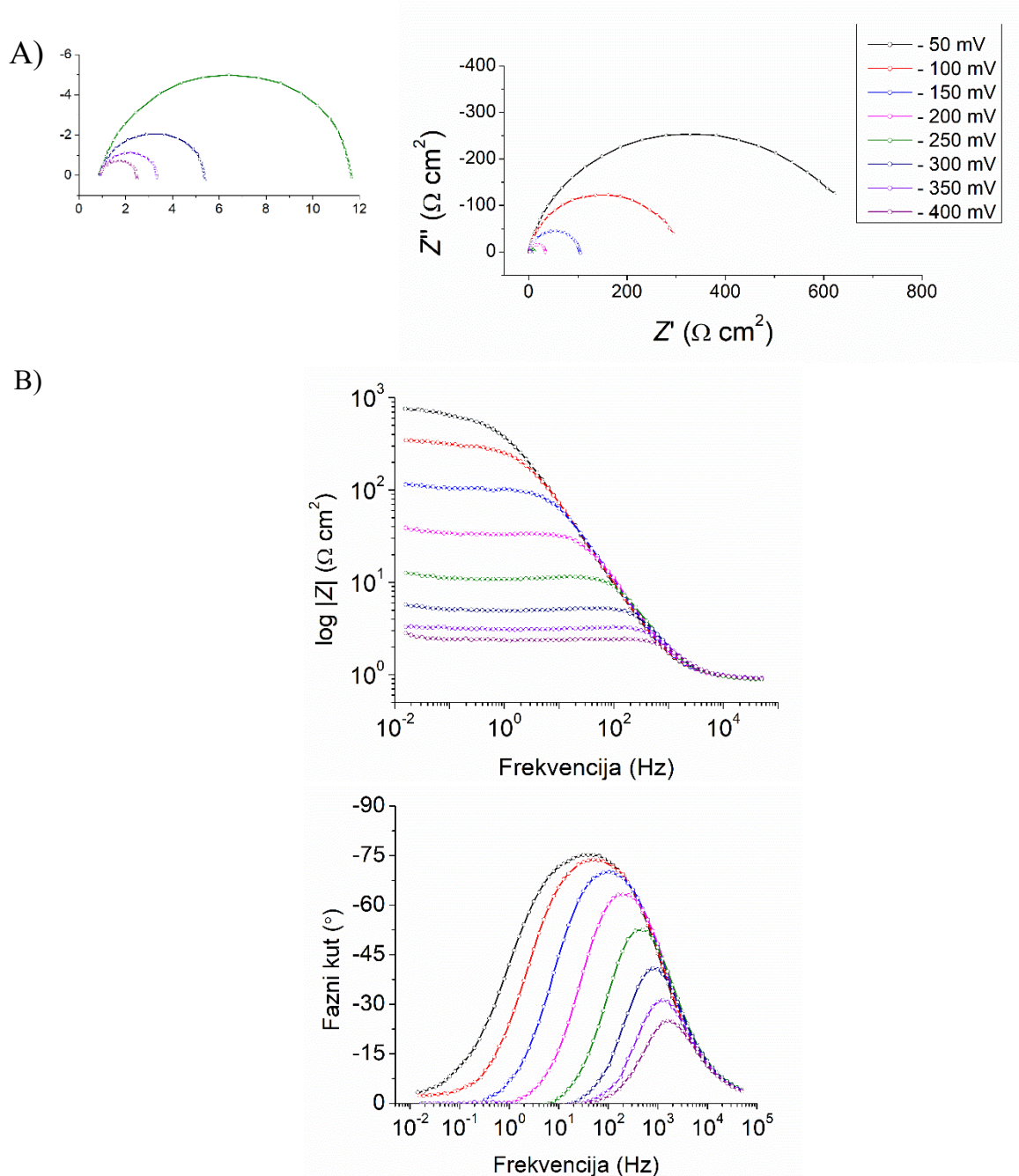
Usporedbom dobivenih rezultata za platinsku pločicu i nopoliranu Pt RDE (Slika 23.), primjećuju se niže vrijednosti otpora prijenosu naboja na platinskoj pločici u usporedbi s vrijednostima otpora prijenosu naboja za platinsku RDE. Također, primjećuje se veći utjecaj geometrije sustava na katalitičku aktivnost nego što je to utjecaj obrade površine elektrode. Ispitivanjem platine zaključeno je da nopolirani materijali pokazuju bolju katalitičku aktivnost te da je utjecaj geometrije u usporedbi s utjecajem pripreme površine veći.

#### 4.1.2. Ispitivanje Ni elektroda

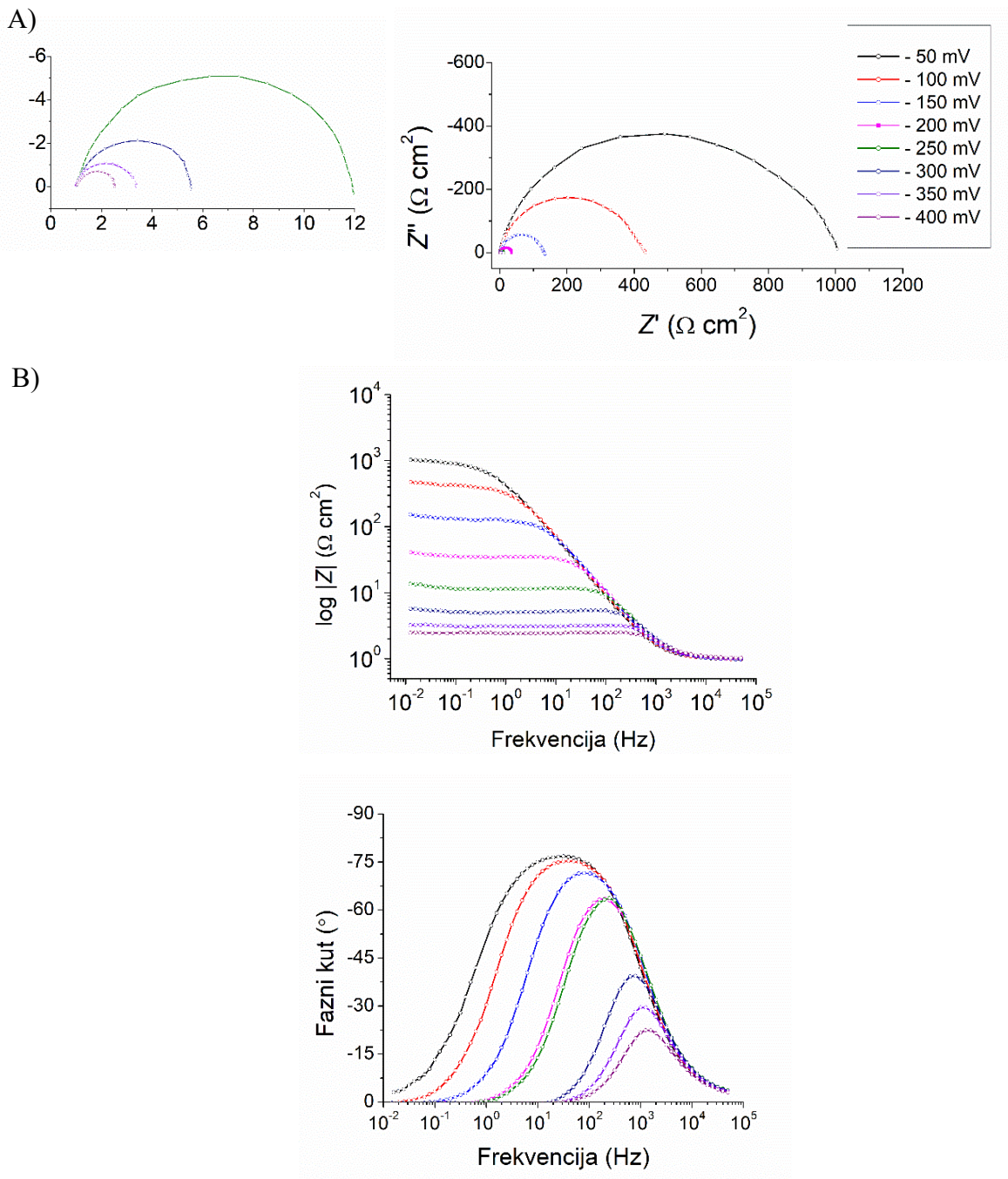
Tijekom ispitivanja nikla, zadržava se pogodna geometrija sustava te se ispituje katalitička aktivnost polirane i nopolirane niklove elektrode. Proučavanjem vulkanske krivulje primjećuje



se da se nikal nalazi s lijeve strane vulkanske krivulje te se očekuju slabije M-H veze i lošija katalitička aktivnost u odnosu na platinu. Rezultati mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije na niklu nalaze se na *Slici 24.* za nepoliranu i *Slici 25.* za poliranu površinu materijala.



*Slika 24. Nyquistov prikaz (A) i Bodeov prikaz (B) EIS spektara za nepoliranu Ni elektrodu u rasponu prenapona – 50 mV do – 400 mV*



Slika 25. Nyquistov prikaz (A) i Bodeov prikaz (B) EIS spektara za poliranu Ni elektrodu u rasponu prenapona – 50 mV do – 400 mV

Rezultati provedenih EIS mjerenja pokazuju jednak trend smanjenja promjera polukruga s povećanjem prenapona koji je primijećen kod svih EIS mjerenja. Nadalje, za nikal sva mjerenja pokazuju postojanje samo jednog polukruga odnosno samo jedne vremenske konstante. Proučavanjem promjera polukruga Nyquistovog dijagrama za poliranu i nepoliranu površinu nikla, može se primijetiti kako i u ovom slučaju, nepolirana površina pokazuje bolje rezultate

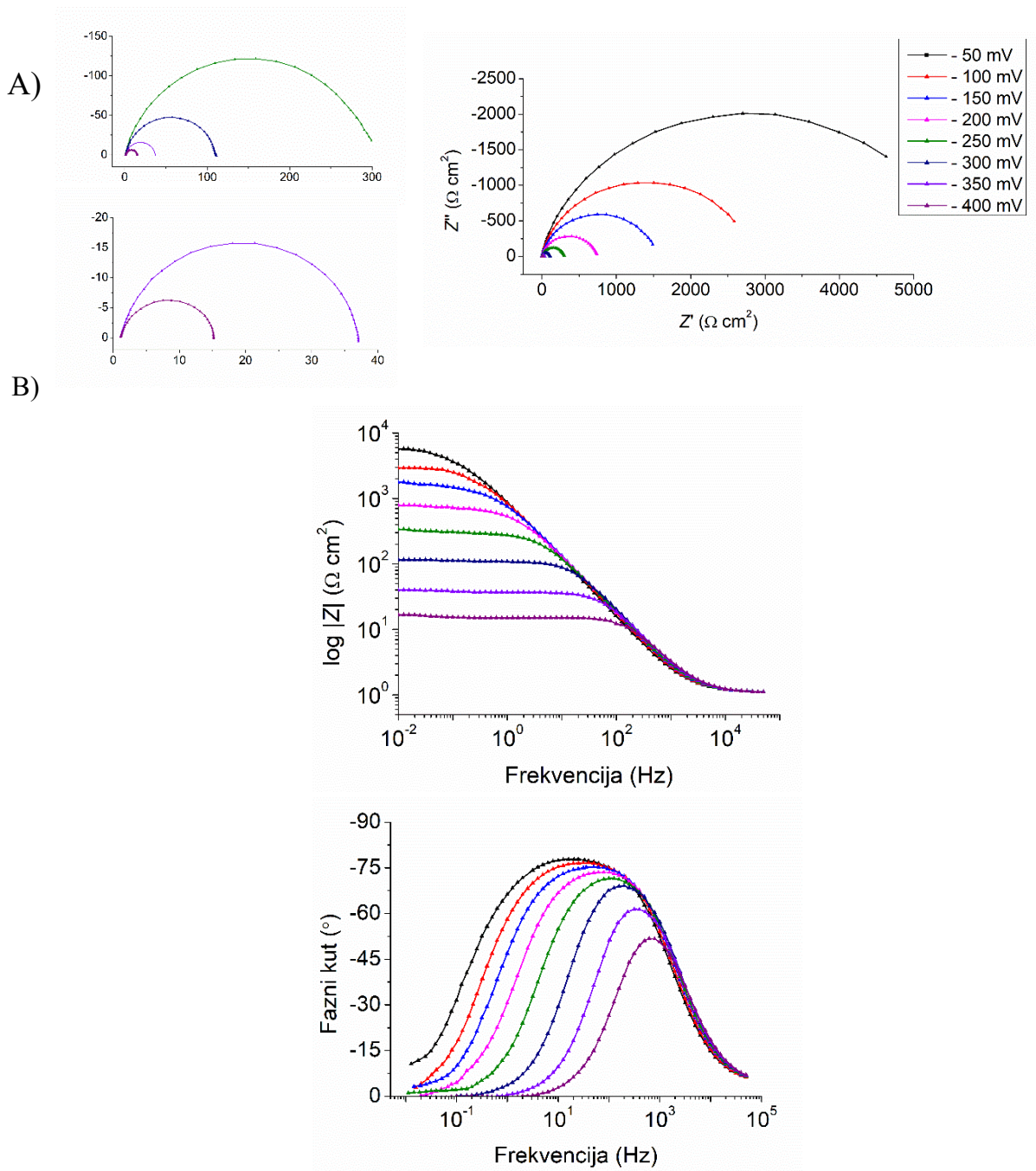
#### 4.1.3. Ispitivanje CoCrMo elektroda

U nastavku istraživanja, ispitivana je i katalitička aktivnost legure kobalta, kroma i molibdena s udjelom kobalta od 64 %, kroma 30 % i molibdena 6 %. Legura kobalt-krom-molibden (CoCrMo) jedan je od ključnih materijala koji se koriste u ortopedskim primjenama zbog svoje visoke otpornosti na koroziju, mehaničke čvrstoće i stabilnosti. [41]

U reakciji razvijanja vodika, katalitička aktivnost legure istražena je upravo zbog tih svojstava. Dodatak kroma osigurava zaštitu od korozije i oksidacije stvaranjem oksida, čime se povećava stabilnost materijala u kiselim i alkalnim uvjetima te se produljuje vijek trajanja. Krom utječe i na strukturu *d*-vrpce kobalta, mijenjajući energiju vezanja reakcijskih intermedijera na površinu kobalta, što potencijalno može poboljšati katalitičku aktivnost optimizacijom vezanja intermedijera. Prekomjerna pasivacija zbog stvaranja oksida kroma ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) može smanjiti broj dostupnih aktivnih mjesta na površini legure. [42]

Molibden, koji je poznat po poboljšanju katalitičke aktivnosti kobaltnih sustava, poboljšava proces prijenosa elektrona i adsorpcije/desorpcije vodika u reakciji razvijanja vodika, stvarajući nova aktivna mjesta i povećavajući kinetiku reakcije. Međutim, u usporedbi s čistom platinom i niklom, legura pokazuje lošija katalitička svojstva, posebno jer su mjerenja provedena na neobrađenoj površini. U tom kontekstu, pojava oksida ima značajniji utjecaj na katalitička svojstva legure nego što je to slučaj kod platine ili nikla.

Rezultati impedancijskih mjerenja za nepoliranu CoCrMo elektrodu prikazani su *Slikom 26*. Prikazani rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) za nepoliranu CoCrMo elektrodu pokazuju da se s povećanjem prenapona od - 50 mV do - 400 mV značajno mijenja impedancijski odgovor sustava.



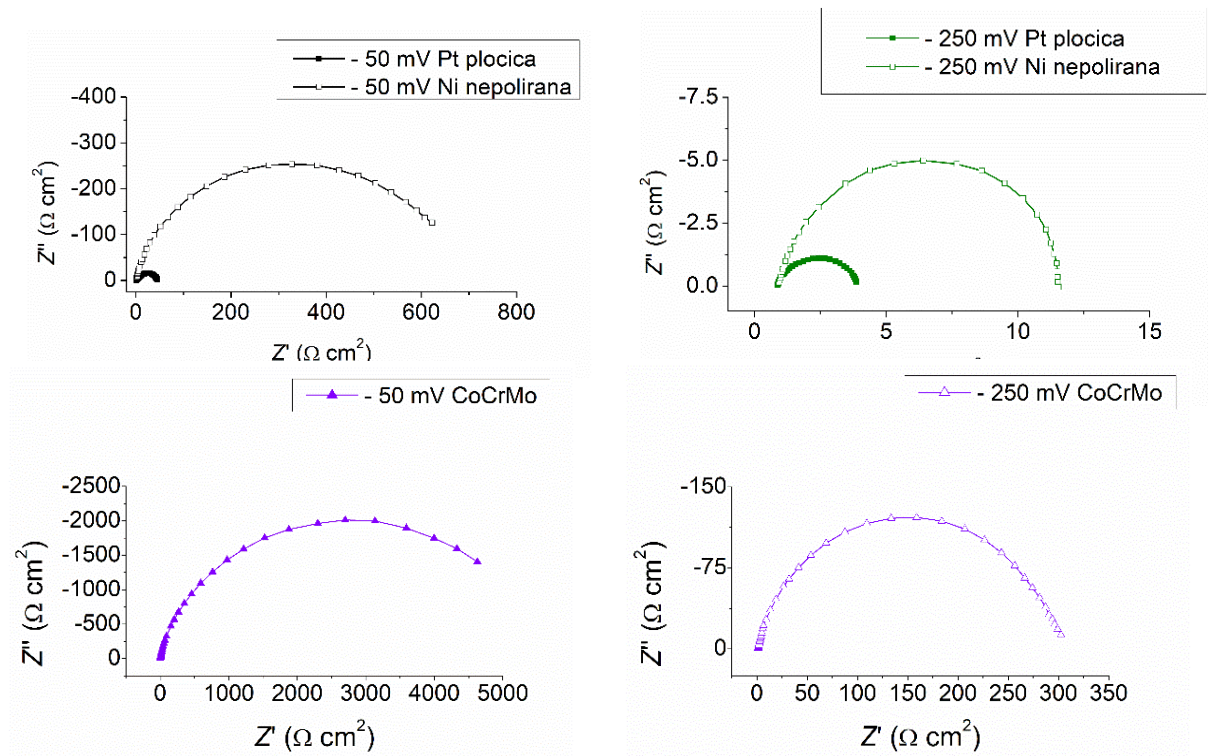
Slika 26. Nyquistov prikaz (A) i Bodeov prikaz (B) EIS spektara za nepoliranu CoCrMo elektrodu u rasponu prenapona – 50 mV do – 400 mV

Nyquistov dijagram (A) ukazuje na smanjenje ukupne impedancije pri višim prenaponima, dok Bodeov dijagram (B) također pokazuje smanjenje apsolutne impedancije pri nižim frekvencijama s povećanjem prenapona. Na prikazu ovisnosti faznoga kuta o frekvenciji, vidljivo je kapacitivno ponašanje s vrhom pri srednjim frekvencijama koji se povećanjem prenapona pomiče ka višim vrijednostima frekvencije. Ovi rezultati upućuju na kinetičke promjene u elektrokemijskim svojstvima elektrode pri različitim potencijalima i frekvencijama. Također maksimumi Bodeovog dijagrama ovisnosti faznog kuta o frekvenciji pri nižim prenaponima prikazuju blagi plato upućujući na postojanje oksida na površini materijala.

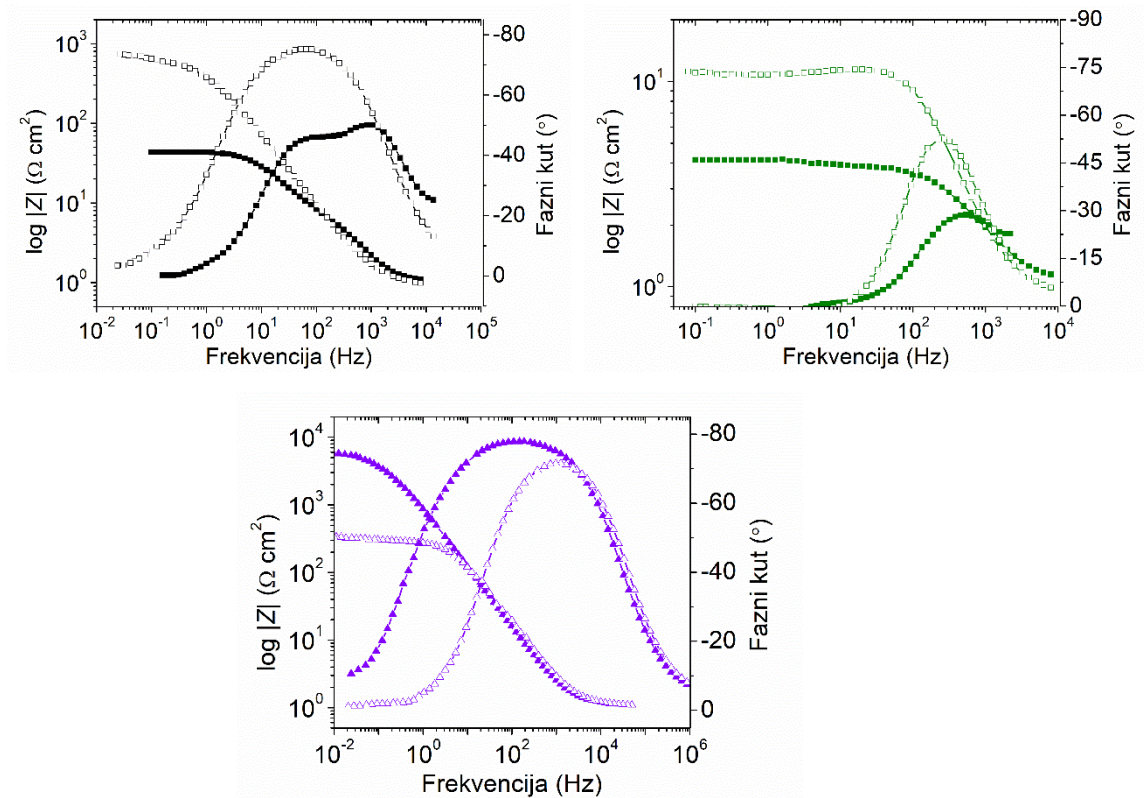
Usporedbom EIS rezultata za nepoliranu platinsku elektrodu vertikalne geometrije i nepoliranu niklovu elektrodu na prenaponu od  $-50$  mV i  $-200$  mV prema ZKE (*Slika 27.*) primjećuje se utjecaj korištenja različitih elektrokatalitičkih materijala na katalitičku aktivnost reakcije razvijanja vodika.



A)



B)



Slika 27. Usporedba EIS spektara, A) Nyquistov prikaz i B) Bodeov prikaz za Pt pločicu, nepoliranu Ni i nepoliranu CoCrMo elektrodu pri potencijalu - 50 mV i - 250 mV

Nikal očekivano daje lošije rezultate, odnosno ima sporiju kinetiku reakcije. Daljnjim proučavanjem, primjećuje se značajna razlika u katalitičkoj aktivnosti nikla i platine pri niskim vrijednostima katodnog prenapona (- 50 mV), međutim porastom prenapona razlika postaje manja. Kako se ide prema višim vrijednostima prenapona, vrijednosti otpora prijenosu naboja za nikal postaju usporedni s vrijednostima otpora prijenosu naboja za platinu. Pri niskim prenaponima platina i nikal očito pokazuju različitu kinetiku reakcije za Volmerov korak reakcije razvijanja vodika, nikal ima lošiju energiju vezanja vodika za površinu metala.

Daljnjom usporedbom rezultata za platinu i nepoliranu niklovu elektrodu s rezultatima nepolirane kobalt-krom-molibden legure primjećuje se značajna razlika u katalitičkoj aktivnosti materijala, pogotovo pri nižim prenaponima. CoCrMo legura pokazuje slabije rezultate u usporedbi s platinskom i niklovom elektrodom, što se očituje kroz veće vrijednosti otpora prijenosa naboja i lošiju kinetiku reakcije. Međutim, s porastom prenapona, otpor prijenosu naboja za CoCrMo postaje sve manji i približava se vrijednostima dobivenim za nikal, pokazujući poboljšanje katalitičke aktivnosti s višim prenaponima.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da CoCrMo legura, kao i nikal, ima lošiju sposobnost vezanja vodika na površinu, što rezultira slabijom katalitičkom aktivnošću pri reakciji razvijanja vodika. Ovo je posebno uočljivo na nižim prenaponima, gdje su razlike u kinetici reakcije izraženije.

## **4.2. Analiza rezultata pomoću električnog ekvivalentnog kruga (EEK)**

Rezultati dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom analiziraju se modeliranjem na ekvivalentni električni krug koji se sastoji od elemenata poput otpornika, kondenzatora i zavojnice. Elementi ekvivalentnog kruga se određuju i povezuju na temelju oblika u Nyquistovim prikazima, koji se prvo moraju dobiti eksperimentalno. Zbog toga je EIS krivulja ključni podatak koji je potrebno prikupiti prije nego što se površinske karakteristike mogu analizirati simulacijom električnog kruga. [29] [30]

Oblik impedancijskih odziva u Nyquistovom prikazu varira ovisno o sastavu radne elektrode i elektrokemijskim reakcijama koje se odvijaju na njenoj površini ili u otopini. Na taj način, za različite elektrokemijske procese mogu se dobiti različiti oblici Nyquistovih dijagrama, poput jednog polukruga, dva polukruga ili dva djelomična polukruga.

Da bi model bio primjenjiv, elementi u modelu ekvivalentnog električnog kruga trebaju imati osnovu u fizikalnoj elektrokemiji sustava. Tablica 2. sadrži uobičajene elemente električnog kruga, njihove jednadžbe i impedancije.

**Tablica 2.** Elementi električnog kruga, njihove jednadžbe i impedancije

<i>Komponenta</i>	<i>Jednadžba</i>	<i>Impedancija</i>
<i>otpornik</i>	$E = I R$	$Z = R$
<i>zavojnica</i>	$E = L \frac{di}{dt}$	$Z = j\omega L$
<i>kondenzator</i>	$I = C \frac{dE}{dt}$	$Z = \frac{1}{j\omega C}$

Iz navedenih jednadžbi primjećuje se da je impedancija otpornika neovisna o frekvenciji i nema imaginarnu komponentu, odnosno, otpornik posjeduje samo realnu komponentu stoga struja kroz otpornik ostaje u fazi s naponom preko otpornika. Impedancija zavojnice raste s porastom frekvencije te sadrži samo imaginarnu komponentu impedancije te posljedično struja kroz zavojnicu ima fazni pomak od  $-90^\circ$  u odnosu na napon. Impedancija kondenzatora opada s povećanjem frekvencije te također sadrže samo imaginarnu komponentu impedancije stoga struja ima pozitivni pomak od  $90^\circ$  u odnosu na napon. [33]

#### 4.2.1. Elementi električnog ekvivalentnog kruga (EEK)

*Otpornost elektrolita* - Otpor elektrolita ima značajnu ulogu u ukupnoj impedanciji elektrokemijske ćelije stoga se otpor elektrolita mora uzeti u obzir prilikom modeliranja. Otpor ionske otopine ovisi o koncentraciji iona, njihovoj vrsti, temperaturi i geometriji sustava kroz kojeg prolazi struja. U sustavu kroz koji struja prolazi jednoliko površine  $A$  ( $m^2$ ), duljine  $l$  (m), otpor se definira prema jednadžbi:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (38)$$

gdje je  $\rho$  specifična otpornost otopine ( $\Omega$  m). Koristi se i recipročna vrijednost  $\rho$ , provodnost  $\kappa$  ( $S$   $m^{-1}$ ) te je povezanost između otpora i provodnosti elektrolita iskazana jednadžbom:

$$R = \frac{l}{\kappa A} \quad (39)$$



Većina elektrokemijskih ćelija nema jednolik raspored struje kroz definiran prostor elektrolita stoga izazov predstavlja određivanje puta strujanja i geometrije elektrolita. Otpor elektrolita obično se ne računa već se određuje prilagodbom eksperimentalnih EIS podataka modelu električnog ekvivalentnog kruga. [33]

*Kapacitet dvosloja* - Električni dvosloj formira se na granici faza elektroda | elektrolit pri adsorpciji iona na površinu elektrode. Naboj elektrode i adsorbiranih iona razdvaja izolacijski sloj, što uzrokuje kapacitivno ponašanje. Metalna elektroda uronjena u elektrolit djeluje kao kondenzator, a procjenjuje se da kapacitet iznosi između 20 i 60  $\mu\text{F}$  po kvadratnom centimetru površine elektrode. Kapacitet dvosloja varira ovisno o različitim čimbenicima, uključujući potencijal elektrode, temperaturu, koncentraciju i vrstu iona, prisutnost oksidnih slojeva, hrapavost površine i adsorpciju nečistoća. [33]

*Polarizacijski otpor* - Udaljavanjem vrijednosti potencijala elektrode od potencijala otvorenog kruga dolazi do polarizacije elektrode. Polarizacija može uzrokovati protok struje putem elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju na površini elektrode, a količina te struje ovisi o kinetici reakcija i difuziji reaktanta prema elektrodi i od nje. U elektrokemijskim ćelijama, potencijal otvorenog kruga kontroliran je ravnotežom između dviju različitih elektrokemijskih reakcija. Jedna reakcija generira katodnu, a druga anodnu struju. Potencijal otvorenog kruga stabilizira se na vrijednosti kada su katodna i anodna struja jednake, što se naziva miješani potencijal. Ako se reakcije odvijaju ravnotežno, struja kroz sustav je određena kinetikom tih reakcija. [33]

*Otpor prijenosa naboja* - Otpor prijenosa naboja,  $R_{CT}$  (*engl.* charge transfer resistance) nastaje kao posljedica kinetički kontrolirane elektrokemijske reakcije na međufaznoj granici elektrode i elektrolita. Za razliku od sustava s miješanim potencijalom, gdje dvije reakcije djeluju istovremeno, ovdje je prisutna samo jedna reakcija koja se odvija u ravnoteži. Ovaj otpor ovisi o zini prijenosa naboja između elektrode i elektrolita i može biti ograničavajući faktor u ukupnoj zini reakcije. Otpor prijenosa naboja opisan je Butler-Volmerovom jednačinom, koja povezuje struju kroz elektrodu s prenaponskim potencijalom i kinetikom reakcije.

Otpor prijenosa naboja  $R_{CT}$  izravno je povezan s kinetikom elektrokemijske reakcije – veća brzina reakcije znači manji otpor prijenosa naboja, dok sporije reakcije povećavaju ovaj otpor. Gustoća struje izmjene  $j_0$  predstavlja mjeru brzine reakcije u ravnoteži, i određena je brojnim čimbenicima poput koncentracije reaktanata, temperature i vrsta elektrode. [33]

*Konstantno fazni element* - Kondenzatori u eksperimentima elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) često pokazuju odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja radi čega se uvodi konstantno fazni element, CPE (*engl.* constant phase element). Impedancija idealnog kondenzatora prikazana je jednadžbom (40) pri čemu je  $C$  kapacitet,  $n$  eksponent koji za idealan kondenzator iznosi 1,  $i$  je imaginarna jedinica i  $\omega$  je kutna frekvencija u radijanima. [42]

$$Z = \frac{1}{(i\omega C)^n} \quad (40)$$

Eksponent  $n$  je manji od 1, što ukazuje na odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja. U stvarnim sustavima, kondenzatori dvosloja, koji se nalaze na međufaznoj granici elektroda | elektrolit, često se ponašaju poput CPE-a zbog odstupanja od idealnog ponašanja.

Razlozi za neidealno ponašanje kondenzatora uključuju hrapavost površine elektrode, nehomogenost materijala, površinsku poroznost, neujednačenu raspodjelu naboja i "propusni" karakter kondenzatora. Zbog ovih faktora, sustav se ponaša na način koji nije potpuno kapacitivan, pa se koristi CPE kako bi se to ponašanje modeliralo. [33]

### 4.3. Modeliranje EIS podataka pomoću električnog ekvivalentnog kruga (EEK)

Rezultati EIS mjerenja (impedancijski spektri) analizirani su koristeći pristup odabira prikladnog modela električnog kruga, tzv. električnog ekvivalentnog kruga (EEK). Modeliranje spektara provedeno je kompleksnom nelinearnom metodom najmanjih kvadrata (CNLS algoritam). [43]

Za analizu EIS rezultata korištena su dva ekvivalentna strujna kruga prikazana na *Slici 28*. Ekvivalentni električni krug pod a) korišten je za modeliranje većine rezultata i sastoji se od jedne vremenske konstante. EEK a) kao elemente električnog kruga sadrži otpornik koji predstavlja otpor elektrolita, CPE koji opisuje kapacitivno ponašanje sustava i otpornik koji predstavlja otpor prijenosa naboja.

EEK b) je složeniji električni krug od EEK a). Za razliku od EEK a) sastoji se od dvije vremenske konstante te je njime opisano ponašanje platinske elektrode na niskom prenaponu (- 50 mV).

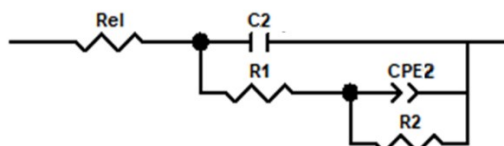
Ovaj ekvivalentni elektrokemijski krug sastoji se od nekoliko ključnih elemenata:

- $R_{e1}$  predstavlja otpor otopine, koji opisuje otpor elektrolita kroz koji prolazi struja.
- $C_2$  je kapacitet dvosloja, koji modelira kapacitivno ponašanje na granici faza elektroda | elektrolit
- $R_1$  označava otpor prijenosa naboja povezan s elektrokemijskom reakcijom na površini elektrode
- $CPE_2$  predstavlja element konstantne faze koji opisuje neidealno kapacitivno ponašanje zbog hrapavosti površine ili drugih neregularnosti
- $R_2$ , koji je ekvivalentan otporniku  $R$  iz jednostavnijeg kruga, predstavlja otpor prijenosa naboja povezan s procesom adsorpcije vodika.

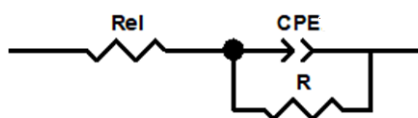
Ukupni otpor prijenosa naboja ( $R_{CT}$ ) u ovom krugu je zbroj otpornika  $R_1$  i  $R_2$ , što znači da oba otpornika doprinose ukupnom otporu prijenosa naboja u sustavu, dajući uvid u kinetička ograničenja i prijenosne procese unutar elektrokemijskog sustava.

Prva vremenska konstanta povezana je s otporom prijenosa naboja na površini elektrode i kapacitetom dvosloja na granici faza elektroda | elektrolit. Druga vremenska konstanta povezuje se s procesom adsorpcije vodika. Do sličnog zaključka došli su Bai i suradnici u svom radu tijekom kojeg su ispitivali reakciju razvijanja vodika na platinskim elektrodama. [39]

a)



b)



Slika 28. Skica ekvivalentnih električnih krugova (EEK) korištenih za analizu impedancijskih spektara Pt pločice, polirane i nepolirane Pt RDE, polirane i nepolirane Ni elektrode te nepolirane CoCrMo elektrode za r.r.v.

Sljedećim tablicama prikazani su numerički podaci impedancijskih parametara dobiveni usklađivanjem elemenata električnog ekvivalentnog kruga u 1 M otopini NaOH pri 294 K:

- **Tablica 3.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivene modeliranjem impedancijskih podataka za r.r.v. na poliranoj Pt RDE u 1 M otopini NaOH Tablica 3. za poliranu Pt RDE pri – 50 mV i **Tablica 4.** za raspon prenapona od – 100 mV do – 400 mV
- **Tablica 5.** za nepoliranu Pt RDE pri 50 mV i **Tablica 6.** za raspon prenapona od – 100 mV do – 400 mV
- **Tablica 7.** za Pt elektrodu pri – 50 mV i **Tablica 8.** za ostale prenapone, od – 100 mV do – 400 mV
- **Tablica 9.** za poliranu Ni elektrodu u rasponu prenapona od – 50 mV do - 400 mV
- **Tablica 10.** za nepoliranu Ni elektrodu u rasponu prenapona od – 50 mV do - 400 mV
- **Tablica 11.** za nepoliranu elektrodu legure CoCrMo u rasponu prenapona od – 50 mV do - 400 mV

Vrijednosti kapaciteta izraženi u tablicama izračunati su prema Bruggovoj jednadžbi: [44]

$$C = Q^{\frac{1}{n}} [R_{el}^{-1} + R_{ct}^{-1}]^{\frac{n-1}{n}} \quad (41)$$

$C$  predstavlja kapacitet dvosloja (može se označavati i oznakom  $C_{dl}$  (*engl.* double layer capacitance)),  $\mu\text{F cm}^{-2}$ ,  $Q$ ,  $\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-1}$ , i  $n$  su parametri konstantno faznog elementa i opisuju neidealno kapacitivno ponašanje,  $R_{el}$  je otpor elektrolita,  $\Omega \text{cm}^2$ , i  $R_{ct}$  otpor prijenosa naboja,  $\Omega \text{cm}^2$ .

Iz podataka prikazanih u tablicama može se primijetiti nekoliko ključnih trendova vezanih uz impedancijske parametre različitih elektroda u 1 M otopini NaOH pri 294 K. Ti parametri, kao što su otpor elektrolita ( $R_{el}$ ), otpor prijenosa naboja ( $R_{ct}$ ), parametar konstantno faznog elementa ( $Q$ ), kapacitet dvosloja ( $C$ ), i parametar neidealnosti kapaciteta ( $n$ ), pomažu u razumijevanju ponašanja elektroda u elektrokemijskim sustavima.

- Otpor elektrolita ( $R_{el}$ ) ostaje konstantan u svim tablicama, s vrijednostima koje se kreću između 0,7 i 2,8  $\Omega \text{ cm}^2$ , ovisno o vrsti elektrode i stanju površine (polirana ili nepolirana). To sugerira da otopina NaOH ima slična svojstva prijenosa naboja u svim sustavima, bez obzira na elektrodu.
- Otpor prijenosa naboja ( $R_{ct}$ ) pokazuje značajne varijacije ovisno o vrsti i stanju površine elektrode. Na Pt elektrodama, vrijednosti  $R_{ct}$  opadaju s povećanjem prenapona ( $\eta$ ), što ukazuje na lakši prijenos naboja pri višim potencijalima. Međutim, nepolirane elektrode često pokazuju niži  $R_{ct}$  u usporedbi s poliranim elektrodama, što je u suprotnosti s očekivanjima. Primjerice, na Pt elektrodi u 1 M otopini NaOH, nepolirana elektroda ima niže vrijednosti  $R_{ct}$  nego polirana za isti prenapon, što sugerira bolji prijenos naboja na nepoliranim elektrodama. Kod Ni i CoCrMo elektroda, vrijednosti  $R_{ct}$  su mnogo veće, osobito kod CoCrMo, gdje dostižu vrijednosti od nekoliko tisuća  $\Omega \text{ cm}^2$ , što ukazuje na znatno veći otpor prijenosa naboja.
- Kapacitet dvosloja ( $C$ ) varira među elektrodama. Na Pt elektrodi, kapacitet se smanjuje s povećanjem prenapona, dok kod Ni i CoCrMo elektroda kapacitet opada kako raste  $R_{ct}$ , što može ukazivati na smanjenje aktivne površine dostupne za elektrokemijske reakcije.
- $Q$  i eksponent  $n$  opisuju neidealno kapacitivno ponašanje i često su povezani s hrapavošću površine ili neujednačenom raspodjelom naboja. Vrijednosti  $Q$  su veće na poliranim Pt elektrodama u usporedbi s nepoliranim, dok je eksponent  $n$  obično bliži idealnoj vrijednosti (1) na poliranim elektrodama, što ukazuje na bolju kapacitivnu prirodu tih sustava.
- Vrijednosti  $\chi^2$  prikazuju kvalitetu prilagodbe ekvivalentnog kruga podacima i većinom su niske (oko  $10^{-3}$ ), što ukazuje na dobru usklađenost modela s eksperimentalnim podacima.

Na temelju podataka, nepolirane elektrode pokazuju bolje elektrokemijsko ponašanje u smislu nižeg otpora prijenosa naboja, što je u suprotnosti s tipičnim očekivanjima da polirane elektrode imaju bolja svojstva. Ova razlika može se pripisati većoj hrapavosti i površinskoj strukturi nepoliranih elektroda, što rezultira većom aktivnom površinom i ravnomjernijom raspodjelom nabijenih čestica, čime se omogućuje učinkovitiji prijenos naboja.

**Tablica 3.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivene modeliranjem impedancijskih podataka za r.r.v. na poliranoj Pt RDE u 1 M otopini NaOH (model EEK, *Slika 28. b)*)

$\eta$ (V)	$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_1$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_2 \cdot 10^{-5}$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_2$	$C_2$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R_2$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\chi^2$
- 0,05	1,2	9,4	82,61	0,733	45,5	46,3	55,7	$9,305 \cdot 10^{-4}$

**Tablica 4.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivene modeliranjem impedancijskih podataka za r.r.v. na poliranoj Pt RDE u 1 M otopini NaOH (model EEK, *Slika 28. a)*)

$\eta$ (V)	$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q \cdot 10^{-5}$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n$	$C$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\chi^2$
- 0,1	1,1	31,53	0,789	37,7	46,0	46,0	$7,024 \cdot 10^{-3}$
- 0,15	1,2	32,51	0,783	36,4	39,7	39,7	$3,093 \cdot 10^{-3}$
- 0,2	1,2	40,60	0,759	36,0	31,6	31,6	$2,163 \cdot 10^{-3}$
- 0,25	1,5	32,68	0,776	35,8	22,5	22,5	$1,363 \cdot 10^{-3}$
- 0,3	1,5	20,57	0,823	35,5	12,4	12,4	$4,801 \cdot 10^{-4}$
- 0,35	1,6	20,54	0,823	34,6	6,6	6,6	$9,755 \cdot 10^{-4}$
- 0,4	1,9	23,41	0,825	42,2	4,5	4,5	$5,964 \cdot 10^{-4}$

**Tablica 5.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivene modeliranjem impedancijskih podataka za r.r.v. na nepoliranoj Pt RDE u 1 M otopini NaOH (model EEK, *Slika 28. b*)

$\eta$ (V)	$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_1$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_2 \cdot 10^{-5}$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_2$	$C_2$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R_2$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\chi^2$
- 0,05	1,7	11,5	63,20	0,877	45,1	73,4	84,9	$4,328 \cdot 10^{-4}$

**Tablica 6.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivene modeliranjem impedancijskih podataka za r.r.v. na nepoliranoj Pt RDE u 1 M otopini NaOH (model EEK, *Slika 28. a*)

$\eta$ (V)	$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q \cdot 10^{-5}$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n$	$C$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\chi^2$
- 0,1	1,5	27,89	0,804	41,4	42,5	42,5	$4,464 \cdot 10^{-3}$
- 0,15	1,3	34,58	0,779	38,3	32,8	32,8	$1,200 \cdot 10^{-3}$
- 0,2	1,2	57,19	0,729	37,9	24,6	24,6	$1,063 \cdot 10^{-3}$
- 0,25	1,4	52,74	0,731	36,4	15,9	15,9	$2,710 \cdot 10^{-3}$
- 0,3	1,8	29,51	0,786	36,2	9,8	9,8	$9,774 \cdot 10^{-4}$
- 0,35	2,1	24,51	0,803	35,7	6,3	6,3	$1,051 \cdot 10^{-3}$
- 0,4	2,8	22,73	0,807	35,0	4,9	4,9	$5,538 \cdot 10^{-4}$

**Tablica 7.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivene modeliranjem impedancijskih podataka za r.r.v. na Pt elektrodi u 1 M otopini NaOH (model EEK, *Slika 28. b*)

$\eta$ (V)	$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_1$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_2 \cdot 10^{-5}$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_2$	$C_2$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R_2$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\chi^2$
- 0,05	1,1	6,3	85,61	0,803	86,6	38,3	44,5	$5,853 \cdot 10^{-4}$

**Tablica 8.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivene modeliranjem impedancijskih podataka za r.r.v. na Pt elektrodi u 1 M otopini NaOH(model EEK, *Slika 28. a*)

$\eta$ (V)	$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q \cdot 10^{-5}$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n$	$C$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\chi^2$
- 0,1	0,8	52,85	0,797	72,1	37,7	37,7	$2,142 \cdot 10^{-3}$
- 0,15	0,7	50,15	0,802	70,8	24,8	24,8	$2,335 \cdot 10^{-3}$
- 0,2	0,8	51,75	0,797	70,1	6,0	6,0	$9,151 \cdot 10^{-4}$
- 0,25	0,8	82,01	0,752	68,7	3,2	3,2	$1,703 \cdot 10^{-3}$
- 0,3	0,9	65,66	0,771	65,9	2,5	2,5	$2,263 \cdot 10^{-3}$
- 0,35	0,9	22,89	0,869	60,4	2,1	2,1	$1,562 \cdot 10^{-3}$
- 0,4	0,9	27,28	0,857	61,9	1,3	1,3	$2,666 \cdot 10^{-5}$



**Tablica 9.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivene modeliranjem impedancijskih podataka za r.r.v. na poliranoj Ni elektrodi u 1 M otopini NaOH (model EEK, *Slika 28. a*)

$\eta$ (V)	$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q \cdot 10^{-5}$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n$	$C$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\chi^2$
- 0,05	1,0	37,67	0,891	138,6	963,8	963,8	$1,861 \cdot 10^{-3}$
- 0,1	1,0	36,48	0,904	134,3	410,0	410,0	$6,526 \cdot 10^{-4}$
- 0,15	1,0	31,60	0,907	120,9	128,7	128,7	$8,852 \cdot 10^{-4}$
- 0,2	1,1	27,92	0,919	112,8	34,8	34,8	$7,884 \cdot 10^{-4}$
- 0,25	1,1	23,45	0,953	107,0	10,8	10,8	$1,162 \cdot 10^{-3}$
- 0,3	1,1	16,46	0,956	99,7	4,5	4,5	$5,184 \cdot 10^{-4}$
- 0,35	1,0	15,10	0,923	98,2	2,4	2,4	$7,727 \cdot 10^{-4}$
- 0,4	1,0	20,55	0,905	96,6	1,5	1,5	$5,886 \cdot 10^{-3}$

**Tablica 10.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivene modeliranjem impedancijskih podataka za r.r.v. na nepoliranoj Ni elektrodi u 1 M otopini NaOH (model EEK, *Slika 28. a*)

$\eta$ (V)	$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q \cdot 10^{-5}$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n$	$C$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\chi^2$
- 0,05	0,9	38,71	0,870	118,2	902,6	902,6	$1,802 \cdot 10^{-3}$
- 0,1	0,9	32,99	0,887	118,4	298,6	298,6	$8,241 \cdot 10^{-4}$
- 0,15	0,9	32,99	0,887	118,3	298,6	298,6	$6,669 \cdot 10^{-4}$
- 0,2	0,9	29,39	0,893	109,3	104,2	104,2	$1,794 \cdot 10^{-3}$
- 0,25	1,0	22,86	0,919	108,8	33,7	33,7	$9,542 \cdot 10^{-4}$
- 0,3	1,0	16,83	0,943	99,0	10,8	10,8	$1,217 \cdot 10^{-3}$
- 0,35	0,9	21,38	0,907	87,5	4,8	4,8	$1,096 \cdot 10^{-3}$
- 0,4	0,9	21,89	0,904	85,7	2,5	2,5	$8,004 \cdot 10^{-4}$

**Tablica 11.** Vrijednosti impedancijskih parametara dobivene modeliranjem impedancijskih podataka za r.r.v. na nepoliranoj CoCrMo elektrodi u 1 M otopini NaOH (model EEK, *Slika 28. a)*)

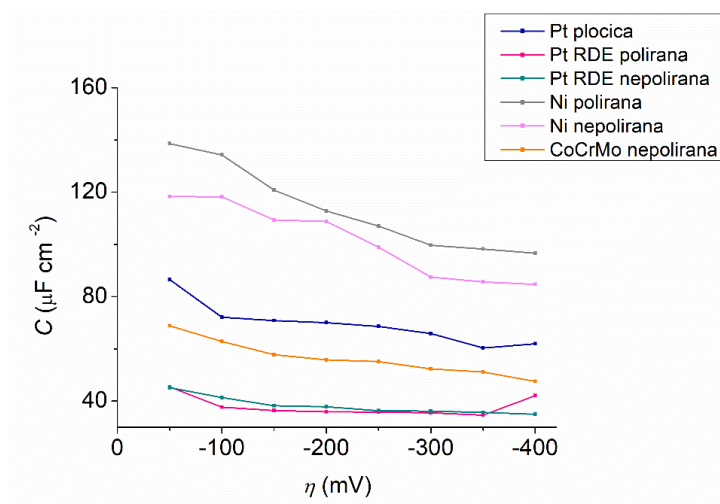
$\eta$ (V)	$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q \cdot 10^{-5}$ ( $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n$	$C$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\chi^2$
- 0,05	1,1	21,87	0,878	68,9	4968,0	4968,0	$2,114 \cdot 10^{-3}$
- 0,1	1,1	20,84	0,875	62,9	2588,0	2588,0	$8,616 \cdot 10^{-4}$
- 0,15	1,1	20,12	0,871	57,8	1473,0	1473,0	$5,073 \cdot 10^{-4}$
- 0,2	1,1	20,26	0,867	55,8	713,8	713,8	$8,091 \cdot 10^{-4}$
- 0,25	1,1	18,85	0,874	55,2	298,7	298,7	$8,095 \cdot 10^{-4}$
- 0,3	1,1	14,44	0,896	52,4	110,1	110,1	$1,914 \cdot 10^{-3}$
- 0,35	1,1	14,25	0,895	51,1	36,5	36,5	$9,901 \cdot 10^{-4}$
- 0,4	1,1	13,73	0,893	47,6	14,4	14,4	$7,693 \cdot 10^{-4}$

Pomoću podataka danih u tablicama prikazani su grafovi ovisnosti kapaciteta o prenaponu (*Slika 29.*) i logaritma otpora prijenosu naboja o prenaponu (*Slika 30.*). Iz prikazanih grafova primjećuje se smanjenje vrijednosti kapaciteta dvosloja s povećanjem katodnog prenapona kod svih analiziranih materijala elektrokatalizatora. To je očekivano jer povećanje prenapona može smanjiti adsorpciju iona na površinu elektrode i smanjiti aktivnu površinu za elektrokemijske reakcije, što dovodi do smanjenja ukupnog kapaciteta.

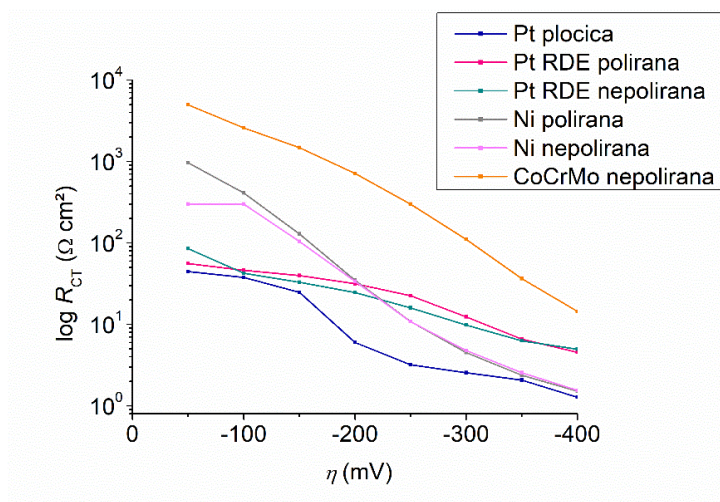
Polirana i nepolirana platinska RDE pokazuju sličan trend s neznatno većim kapacitetom za neobrađenu površinu materijala. Platinska pločica pokazuje jednak trend, ali viših vrijednosti kapaciteta zbog geometrije sustava i mikrostrukture površine, odnosno moguća je adsorpcija veće količine vodika na površini elektrode. Vrijednosti kapaciteta dvosloja CoCrMo legure nalaze se između vrijednosti kapaciteta za Pt RDE i Pt pločicu što znači da navedena elektroda ima više aktivnih mjesta za adsorpciju vodika, ali manje od Pt pločice. Ni polirana i Ni nepolirana također prate sličan pad kapaciteta s povećanjem prenapona, pri čemu nepolirana elektroda ima nešto veće vrijednosti kapaciteta. Vrijednosti kapaciteta niklovih elektroda u odnosu na ostale materijale je najviša.

Graf ovisnosti logaritma prijenosa naboja o prenaponu pokazuje trend smanjenja otpora prijenosa naboja s povećanjem prenaponskog potencijala, što je rezultat poboljšane kinetike reakcija pri višim potencijalima. Pt pločica ima najniži otpor prijenosa naboja u cijelom rasponu, što ukazuje na njezinu izvrsnu elektrokatalitičku aktivnost. Pt RDE (polirana i

nepolirana) pokazuju nešto veći otpor u odnosu na Pt pločicu, no i dalje imaju povoljna svojstva prijenosa naboja. Nasuprot tome, Ni elektrode imaju znatno veći otpor prijenosa naboja, s tim da nepolirana Ni elektroda pokazuje bolji prijenos naboja zbog veće hrapavosti površine. CoCrMo nepolirana elektroda ima najveći otpor prijenosa naboja, što ukazuje na najlošiju kinetiku reakcija, vjerojatno zbog prisutnosti oksidnih slojeva i niže elektrokatalitičke aktivnosti.



Slika 29. Grafički prikaz ovisnosti kapaciteta o prenaponu za r.r.v. za različite materijale



Slika 30. Grafički prikaz ovisnosti logaritma otpora prijenosu naboja o prenaponu za r.r.v. za različite materijale

Rezultati svih elektrokemijskih mjerenja pokazuju trend smanjenja otpora prijenosu naboja, odnosno povećanje vrijednosti gustoće struje izmjene s povećanjem potencijala katodnog prenapona što ukazuje na lakši prijenos naboja pri višim potencijalima i bržu kinetiku reakcije.

Svi materijali mogu se modelirati na jednostavan ekvivalentni električni krug s jednom vremenskom konstantom uz iznimku platine pri najnižem mjerenom prenaponu od – 50 mV koja je modelirana na kompleksniji ekvivalentni električni krug koji se sastoji od dvije vremenske konstante.

Modelom ekvivalentnog električnog kruga s jednom vremenskom konstantom opisano je kapacitivno ponašanje sustava, otpor elektrolita i otpor prijenosu naboja. U modelu ekvivalentnog električnog kruga s dvije konstante, prva vremenska konstanta opisuje otpor prijenosu naboja i kapacitivno ponašanje na površini elektrode, a druga vremenska konstanta vezana je uz proces adsorpcije vodika.

Najbolja elektrokatalitička svojstva pokazuje platina napolirane površine elektrode kao materijala elektrokatalizatora u vertikalnoj geometriji sustava. Platina pokazuje najmanje vrijednosti otpora prijenosa naboja i najveće vrijednosti gustoća struje izmjene. Usporedbom katalitičkih svojstva napolirane i polirane platinske rotirajuće disk elektrode zaključuje se da za geometrijsku površinu, neobrađena površina daje bolje rezultate (isti rezultat primijećen je i za niklove elektrode). Usporedbom elektrokatalitičke aktivnosti Pt RDE i Pt pločice zaključuje se o značajnijem utjecaju geometrije sustava na elektrokatalitičku aktivnost nego što ga ima različita obrada površine elektrokatalitičkog materijala. Nadalje, zaključuje se o nepogodnoj horizontalnoj geometriji sustava radi stvaranja mjehurića vodika koji zaostaju na površini elektrode čime utječu na kinetiku reakcije blokirajući prijenos naboja na međufaznoj granici elektroda/elektrolit.

Nikal se pokazao kao materijal dobre elektrokatalitičke aktivnosti pri višim prenaponima sustava. Pri nižim prenaponima pokazuje značajno veće vrijednosti otpora prijenosu naboja u odnosu na platinu. Međutim pri višim prenaponima ta razlika postaje usporediva te se postavlja pitanje poželjnosti postizanja većih prenapona radi postizanja jednako dobre katalitičke aktivnosti s jeftinijim materijalom. Općenito gledajući, poželjno je reakciju pri jednakim iznosima struje provoditi na nižim prenaponima. Pri nižim iznosima prenapona potrebno je uložiti manju količinu energije, čime se smanjuje energetska gubitak i povećava učinkovitost procesa.

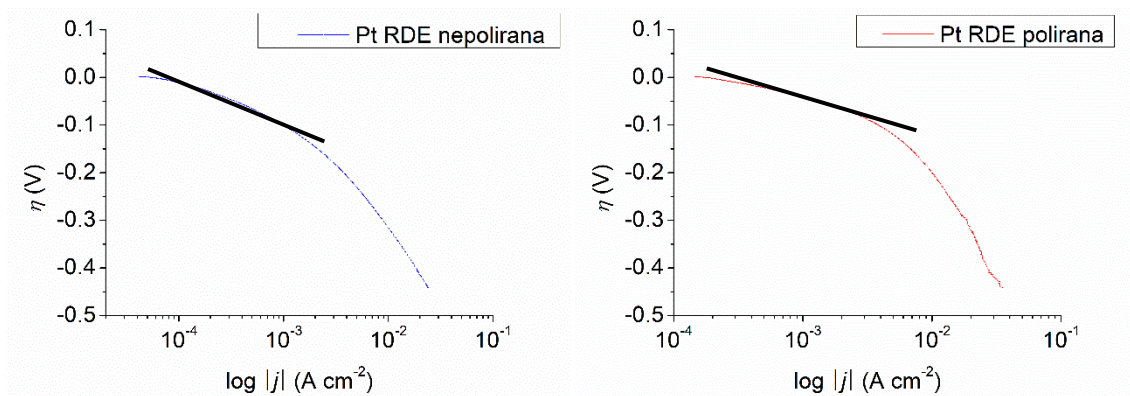
Legura kobalta, kroma i molibdena uglavnom se koristi u ortopedske svrhe, međutim radi visoke korozivne otpornosti, stabilnosti elektrode i mikrostrukture površine elektrode, materijal može biti zanimljiv radi svojih elektrokatalitičkih svojstva. Dodatak kroma i molibdena pomiče centar *d*-vrpce kobalta poboljšavajući katalitičku aktivnost kobalta.

Međutim, ovisno o uvjetima u sustavu i pripremi površine materijala utjecaj stvaranja kromovih oksida može imati značajni utjecaj na katalitička svojstva materijala. Stvaranje  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  usporava kinetiku reakcije zauzimanjem aktivnih mjesta za adsorpciju vodika na površini elektrode.

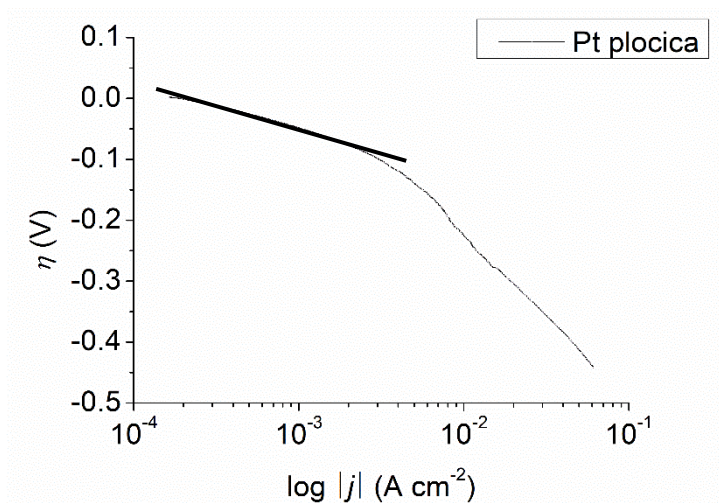
#### 4.4. Polarizacijska mjerenja

Nakon mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije, provedena su polarizacijska mjerenja analizom struja-napon krivulja za sve ispitivane materijale. Ova mjerenja obuhvaćaju promatranje reakcijskih procesa od ravnotežnih do visokih katodnih prenapona.

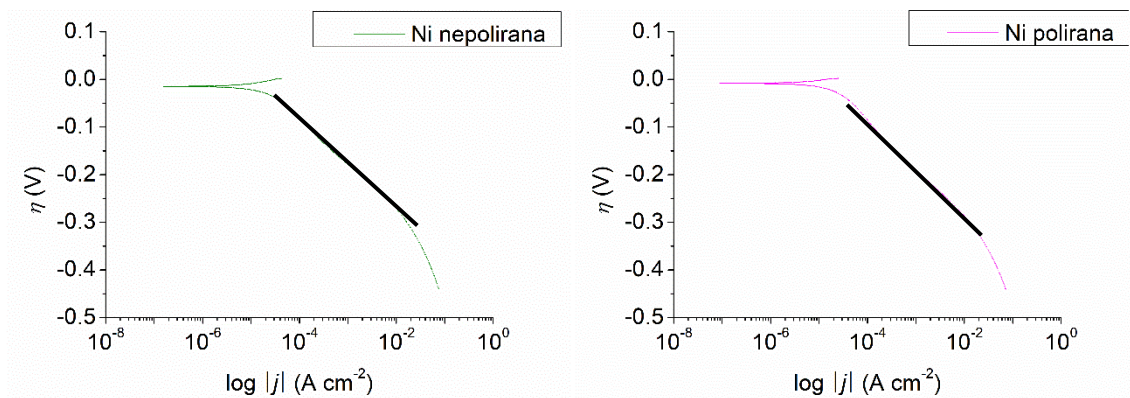
Rezultati su prikazani grafovima (*Slika 31.*, *Slika 32.*, *Slika 33.*, *Slika 34.*) koji prikazuju ovisnost prenapona o logaritmu gustoće struje za različite materijale od Pt RDE nepolirane (*Slika 31.*) i polirane (*Slika 31.*), Pt pločice (*Slika 32.*), nepolirane (*Slika 33.*) i polirane Ni elektrode (*Slika 33.*) i na kraju CoCrMo legure (*Slika 34.*), čime se omogućuje detaljna analiza reakcijske kinetike. Korištenjem Tafelove ekstrapolacije, iz linearnih dijelova krivulje izračunati su kinetički parametri prema Tafelovoj jednadžbi (27), što je omogućilo precizno određivanje brzina elektrokemijskih reakcija i drugih kinetičkih parametara te se dobiveni kinetički parametri nalaze u Tablici 12.



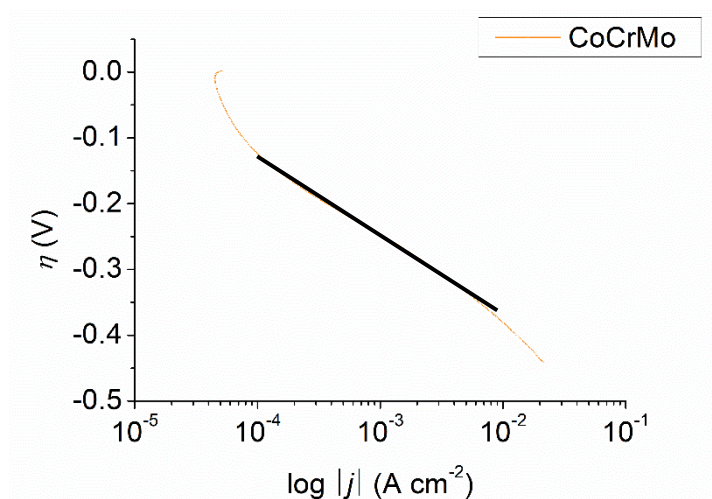
Slika 31. Grafički prikaz Tafelove ekstrapolacije katodne polarizacijske krivulje za nepoliranu i poliranu Pt RDE uz prikaz linearnog dijela krivulje



Slika 32. Grafički prikaz Tafelove ekstrapolacije katodne polarizacijske krivulje za Pt elektrodu uz prikaz linearnog dijela krivulje



Slika 33. Grafički prikaz Tafelove ekstrapolacije katodne polarizacijske krivulje za nepoliranu i poliranu Ni elektrodu te prikaz linearnog dijela krivulje



Slika 34. Grafički prikaz Tafelove ekstrapolacije katodne polarizacijske krivulje za nepoliranu CoCrMo elektrodu te prikaz linearnog dijela krivulje

**Tablica 12.** Tablično prikazani kinetički parametri izračunati pomoću Tafelove ekstrapolacije po geometrijskoj površini

	<b>Pt pločica</b>	<b>Pt RDE nepolirana</b>	<b>Pt RDE polirana</b>	<b>Ni nepolirana</b>	<b>Ni polirana</b>	<b>CoCrMo</b>
$j_0$ (A cm <sup>-2</sup> )	$3,43 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$	$8,98 \cdot 10^{-6}$
$b_k$ (V)	0,091	0,117	0,101	0,094	0,103	0,122
$R^2$	0,9972	0,9974	0,9976	0,9985	0,9991	0,9975

Kinetički parametri dobiveni Tafelovom ekstrapolacijom su gustoća struje izmjene,  $j_0$  i Tafelovi nagibi,  $b_k$ . Između dva elektrokatalizatora, efikasniji će biti onaj koji pri istom potencijalu proizvodi veću struju, odnosno koji ima manji Tafelov nagib, niži prenapon i veću gustoću struje izmjene.

Pt pločica pokazuje najveću gustoću struje izmjene, što ukazuje na najbolju kinetiku reakcije i brzi prijenos naboja na granici faza elektroda-elektrolit. Tafelovi nagib poprimaju najniže vrijednosti među svim ispitivanim elektrodama, što ukazuje na bržu reakcijsku kinetiku, jer manji Tafelov nagib znači da je potrebno manje povećanje prenapona za povećanje gustoće struje.

Pt RDE polirana također pokazuje vrlo dobru elektrokemijsku aktivnost s gustoćom struje izmjene. Gustoća struje izmjene nešto je niža od one kod Pt pločice, vrijednost Tafelovog nagiba je malo viša, što ukazuje na sporiju kinetiku. Pt RDE nepolirana pokazuje nižu gustoću struje izmjene u usporedbi s poliranom verzijom, što ukazuje na slabiju kinetiku. Vrijednost Tafelovog nagiba je viša u usporedbi s poliranom Pt RDE, odnosno potrebno je veće povećanje prenapona za postizanje iste promjene u gustoći struje čime se potvrđuje slabija kinetika na nepoliranoj površini. Rezultati za platinsku RDE odstupaju od rezultata dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Pretpostavlja se da je razlog tomu geometrija sustava i pojava mjehurića koji blokiraju prijenos naboja.

Ni polirana elektroda pokazuje relativno nisku gustoću struje izmjene, što ukazuje na znatno slabiju elektrokatalitičku aktivnost u usporedbi s Pt elektrodama. Vrijednost Tafelovog nagiba je viša u usporedbi s vrijednostima Tafelovih nagiba za platinu, što potvrđuje sporiju kinetiku reakcija. Nepolirana Ni elektroda pokazuje sličnu gustoću struje izmjene kao polirana verzija,



što ukazuje na relativno nisku elektrokatalitičku aktivnost. Zanimljivo je da vrijednost Tafelovog nagiba za nepoliranu verziju pokazuje nešto niže vrijednosti u usporedbi s poliranom, što sugerira blago poboljšanje kinetike reakcije.

CoCrMo elektroda pokazuje najnižu gustoću struje izmjene među svim materijalima što ukazuje na vrlo slabu kinetiku reakcija i visoki otpor prijenosa naboja. Vrijednost Tafelovog nagiba je najveća među svim materijalima, što ukazuje na vrlo spor prijenos naboja pri povećanju prenapona. Ovi rezultati potvrđuju da CoCrMo legura ima znatno slabiju elektrokatalitičku aktivnost u usporedbi s Pt i Ni elektrodama, što je vjerojatno posljedica pasivizirajućih oksidnih slojeva koji smanjuju dostupnost aktivnih mjesta za provedbu reakcije.

Dobivene vrijednosti Tafelovih nagiba i gustoća struje izmjene odgovaraju rezultatima koje su prikazali Sheng i suradnici u svojim istraživanjima korelacije aktivnosti reakcije evolucije vodika u alkalnim elektrolitima s energijom vezanja vodika na monometalnim površinama. [45] Također, ovi rezultati su u skladu s podacima iz poglavlja knjige o gorivnim člancima koje se bavi reakcijom razvijanja vodika, gdje su predstavljeni rezultati različitih znanstvenika. [46]

#### **4.5. Normalizacija na stvarnu površinu**

Normalizacija površine elektrokatalizatora ključan je korak u procjeni elektrokemijske učinkovitosti elektrokatalizatora. Normalizacijom površine omogućuje se izravna usporedba katalizatora različitih veličina površine i morfoloških karakteristika. Specifična površina elektrode, odnosno elektrokemijski aktivna površina, *ECSA* (*engl.* electrochemical active surface area), određuje kolika je stvarna površina elektrokatalizatora dostupna za provedbu elektrokemijske reakcije. *ECSA* direktno utječe na vrijednost gustoće struje.

Postupak normalizacije započinje mjerenjem kapaciteta dvosloja pomoću čega se određuje faktor hrapavosti površine elektrokatalizatora. Faktor hrapavosti se koristi kako bi se elektrokemijski aktivna površina usporedila s referentnom ravnom površinom, što omogućuje precizno određivanje stvarne aktivne površine na kojoj se odvijaju reakcije. Ovaj postupak je od ključne važnosti jer geometrijska površina ne uzima u obzir mikrostrukturne varijacije, koje mogu značajno utjecati na katalitičku aktivnost. Na taj način, normalizacija omogućuje da se rezultati različitih katalizatora objektivno usporede, bez obzira na njihovu morfologiju ili način izrade. [47]

Konačno, ovakav pristup omogućuje dublje razumijevanje stvarnih performansi katalizatora te pruža alat za standardiziranu usporedbu različitih materijala u znanstvenoj literaturi. Time se

znatno poboljšava transparentnost i dosljednost u izvještavanju o elektrokemijskim performansama novih katalitičkih sustava, čime se pridonosi bržem razvoju učinkovitijih i boljih katalizatora. [47]

Elektrokemijski aktivna površina određuje se prema jednadžbi:

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (42)$$

U jednadžbi (42), *ECSA* je elektrokemijski aktivna površina u cm<sup>2</sup>, *C<sub>dl</sub>* je kapacitet dvosloja koji se računa prema ranije spomenutoj jednadžbi (41), μF cm<sup>-2</sup>, *C<sub>s</sub>* je specifični kapacitet savršeno glatke površine. Za *C<sub>s</sub>* uzima se vrijednost iz literature, u 1 M otopini NaOH ona iznosi 20 μF cm<sup>-2</sup>. Zatim se prema jednadžbi 43, iz *ECSA* i geometrijske površine računa faktor hrapavosti, *σ*.

$$\sigma = \frac{ECSA}{A_{geo}} \quad (43)$$

Gustoća struje na elektrokemijski aktivnoj površini računa se preko faktora površine i gustoće struje na geometrijskoj površini. Iz te vrijednosti računa se otpor prijenosa naboja preko već ranije spomenute relacije (jednadžba (37)),  $R_{CT} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{j_0}$ .

$$j_{0,ECSA} = \frac{j_0}{\sigma} \quad (44)$$

Dobivene vrijednosti *ECSA* i faktora hrapavosti dane su tablicama: Tablica 13. i Tablica 14. Tablice pokazuju varijacije u elektrokemijski aktivnoj površini (*ECSA*) i faktoru hrapavosti (*σ*) različitih materijala pri različitim prenaponima (*η*).

Iz Tablice 13. koja prikazuje izračunate vrijednosti elektrokemijski aktivne površine, vidljivo je da platinska pločica ima najveću aktivnu površinu pri niskim prenaponima te se s povećanjem prenapona njezina aktivna površina postupno smanjuje, slično kao i kod ostalih materijala. Što je i logično s obzirom na to da račun *ECSA* pokazuje da *ECSA* ovisi o kapacitetu dvosloja čija se vrijednost smanjuje s prenaponom za sve materijale. Polirani i nepolirani nikal te nepolirani CoCrMo pokazuju veće početne vrijednosti *ECSA*, s blagim smanjenjem pri višim prenaponima. Najmanje vrijednosti *ECSA* pokazuju platinske rotirajuće disk elektrode. [48]

**Tablica 13.** Elektrokemijska aktivna površina (ECSA) različitih materijala u rasponu katodnog prenapona od 0 mV do – 400 mV u 1 M otopini NaOH

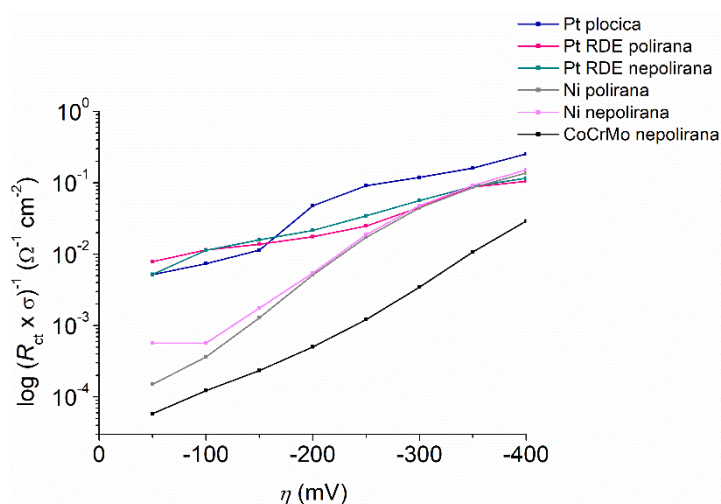
	$ECSA = C_{dl} / (20 \mu F cm^{-2})$					
$\eta / mV$	<i>Pt pločica</i>	<i>Pt RDE polirana</i>	<i>Pt RDE nepolirana</i>	<i>Ni polirana</i>	<i>Ni nepolirana</i>	<i>CoCrMo nepolirana</i>
0	4,20	1,82	1,72	6,98	5,91	3,48
-50	4,33	2,28	2,26	6,93	5,92	3,44
-100	3,61	1,89	2,07	6,71	5,91	3,14
-150	3,54	1,82	1,91	6,04	5,47	2,89
-200	3,50	1,80	1,89	5,64	5,44	2,79
-250	3,43	1,79	1,82	5,35	4,95	2,76
-300	3,30	1,78	1,81	4,98	4,38	2,62
-350	3,02	1,73	1,79	4,91	4,28	2,56
-400	3,10	2,11	1,75	4,83	4,24	2,38

Tablica 14., prikazuje faktor hrapavosti ( $\sigma$ ), te je u tablici moguće primijetiti da polirane i nepolirane platinske elektrode pokazuju vrlo visoke faktore hrapavosti, što ukazuje na značajnu razliku između geometrijske i aktivne površine, posebice kod polirane Pt RDE. Kod nikla i CoCrMo materijala, iako su faktori hrapavosti niži nego kod platinskih elektroda, i dalje pokazuju značajne vrijednosti koje opadaju s povećanjem prenapona.

**Tablica 14.** Faktor hrapavosti ( $\sigma$ ) različitih materijala rasponu katodnog prenapona od 0 mV do – 400 mV u 1 M otopini NaOH

$\eta$ / mV	Faktor hrapavosti, $\sigma = ECSA / A_{geo}$					
	<i>Pt pločica</i>	<i>Pt RDE polirana</i>	<i>Pt RDE nepolirana</i>	<i>Ni polirana</i>	<i>Ni nepolirana</i>	<i>CoCrMo nepolirana</i>
0	4,20	26,05	24,50	35,64	30,16	17,78
-50	4,33	32,50	32,23	35,35	30,20	17,57
-100	3,61	26,96	29,55	34,25	30,17	16,04
-150	3,54	26,01	27,35	30,83	27,89	14,75
-200	3,50	25,68	27,05	28,79	27,76	14,23
-250	3,43	25,60	25,99	27,31	25,25	14,07
-300	3,30	25,37	25,85	25,43	22,32	13,36
-350	3,02	24,74	25,51	25,06	21,86	13,04
-400	3,10	30,11	24,98	24,65	21,61	12,13

Vrijednosti stvarnih gustoća struje i Tafelovih nagiba pokazuju stvarnu elektrokatalitičku aktivnost određenog materijala. Grafički prikaz logaritma admitancije prijelazu naboja na *Slici* 35. ilustrira ovisnost gustoće struje o prenaponu za niz materijala, uključujući platinske, niklove i CoCrMo elektrode, u različitim stanjima obrade površine.



*Slika 35. Ovisnost logaritma admitancije prijelazu naboja,  $R_{ct}^{-1}$  za r.r.v. na elektrodama Pt pločica, polirana i nepolirana Pt RDE, Ni te nepolirana CoCrMo*

Primjećuje se porast gustoće struje izmjene s porastom potencijala katodnog prenapona što ukazuje na poboljšanje kinetike sustava. Platinska elektroda dosljedno pokazuje najviše vrijednosti gustoće struje, što potvrđuje njezinu superiornu katalitičku aktivnost, koja je dobro poznata u elektrokatalizi. Nikal, iako manje učinkovit od platine, ima srednje vrijednosti gustoće struje, dok legura CoCrMo pokazuje najmanje vrijednosti, što ukazuje na slabiju elektrokatalitičku aktivnost ovog materijala u usporedbi s platinskim i niklovim elektrodama.

Također, primjećuje se da različite obrade površine, poput poliranja i nepoliranja, imaju razmjerno mali utjecaj na elektrokatalitičku aktivnost. Iako se mogu primijetiti manje razlike između poliranih i nepoliranih elektroda, te razlike nisu dovoljno izražene da bi značajno utjecale na ukupnu procjenu performansi materijala.

Tablica 15. daje kinetičke parametre, gustoću struje izmjene i Tafelove nagibe, normalizirane na stvarnu površinu. Primjećuje se da su sve vrijednosti gustoće struje izmjene, na normaliziranoj površini za jedan ili dva reda veličine manje od vrijednosti gustoća struje izmjene na geometrijskoj površini. Također, iznosi Tafelovih nagiba su manji nego za geometrijsku površinu. Zaključuje se da je stvarna kinetika sustava sporija nego što se to zaključuje iz rezultata dobivenih na geometrijskoj površini.

**Tablica 15.** Kinetički parametri elektrokatalizatora izračunati pomoću Tafelove jednadžbe normalizirani na stvarnu površinu materijala

	<i>Pt pločica</i>	<i>Pt RDE nepolirana</i>	<i>Pt RDE polirana</i>	<i>Ni nepolirana</i>	<i>Ni polirana</i>	<i>CoCrMo</i>
$j_{0, st}$ (A cm <sup>-2</sup> )	$8,16 \cdot 10^{-4}$	$5,39 \cdot 10^{-6}$	$8,79 \cdot 10^{-5}$	$4,38 \cdot 10^{-7}$	$3,95 \cdot 10^{-7}$	$5,05 \cdot 10^{-7}$
$b_{k, st}$ (V)	0,045	0,047	0,034	0,078	0,084	0,090

Proučavanjem rezultata, primjećuje se da platina ima najviše vrijednosti gustoće struje izmjene i najmanje vrijednosti Tafelovih nagiba, odnosno pokazuje najbolju katalitičku aktivnost.

Nadalje, s obzirom na to da je vrijednost Tafelovog nagiba određena u području niskih prenapona, može se zaključiti da se reakcija razvijanja vodika na platini odvija Volmer-Heyrovsky mehanizmom. Polirana platinska RDE ima sljedeću po redu vrijednost gustoće struje izmjene koja je za red veličine manja od platinske elektrode, a nepolirana Pt RDE pokazuje još za red veličine manje vrijednosti gustoće struje izmjene i veću vrijednost Tafelovog nagiba prema čemu se zaključuje bolja katalitička aktivnost polirane Pt RDE.

Važno je primijetiti utjecaj hrapavosti površine na vrijednosti kinetičkih parametara. Prema rezultatima na geometrijskoj površini, nepolirane elektrode pokazuju prividno bolje rezultate. Normalizacijom na stvarnu površinu elektrode zaključuje se kako to nije slučaj te polirane elektrode pokazuju bolju katalitičku aktivnost.

Sudeći prema vrijednostima Tafelovih nagiba zaključuje se da je mehanizam reakcije razvijanja vodika na platini kao elektrokatalizatoru odvija Volmer-Heyrovsky mehanizmom te je korak elektrokemijske desorpcije vodika determinirajući stupanj reakcije. Rezultati se slažu s

podacima pronađenim u literaturi. B.V. Tilak i C. P. Chen su proučavanjem reakcije razvijanja vodika na platini zaključili da se reakcija odvija Volmer-Heyrovsky mehanizmom. [49]

Vrijednosti gustoće struje izmjene za niklove elektrode i kobalt-krom-molibden leguru su jednakog reda veličine, otprilike jednakih vrijednosti Tafelovih nagiba prema čemu se zaključuje o sličnoj katalitičkoj aktivnosti materijala.

Prema vrijednostima Tafelovih nagiba zaključuje se da je mehanizam reakcije razvijanja vodika za obje vrste materijala Volmer-Tafelov mehanizam, s Volmerovim korakom kao sporim stupnjem reakcije. Rezultati i za nikal se također slažu s literaturnim podacima, u istraživanju kinetičkih i termodinamičkih parametra reakcije razvijanja vodika na niklu, Kreysa i suradnici su došli do jednakog zaključka. [50]

## 5. ZAKLJUČAK

Provedeno je ispitivanje elektrokatalitičkih svojstva različitih materijala, uključujući platinu, nikal i kobalt-krom-molibden leguru, i utjecaj pripreme površine elektrokatalizatora te geometrije sustava za reakciju razvijanja vodika u rasponu katodnih prenapona od – 50 mV do – 400 mV. Mjerenja su provedena u troelektrodnom sustavu u alkalnom mediju (1 M otopina NaOH). Za ispitivanje elektrokatalitičkih svojstva materijala korištene su *in-situ* mjerne elektrokemijske tehnike elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) i linearna potenciostatska polarizacija.

Ispitivanje elektrokatalitičkih svojstva materijala elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom obuhvaća analizu impedancijskih parametara poput gustoće struje izmjene, otpora prijenosu naboja, otpora elektrolita i elemenata konstantnog faznog elementa radi razumijevanja kinetike reakcije razvijanja vodika u ovom sustavu.

Elektrokemijska mjerenja ukazuju na smanjenje otpora prijenosu naboja i porast gustoće struje izmjene s rastom katodnog prenapona, što znači da je prijenos naboja olakšan pri višim potencijalima, a kinetika reakcije brža.

Platina kao elektrokatalizator u vertikalnoj geometriji pokazuje najbolja elektrokatalitička svojstva s najmanjim otporom prijenosa naboja i najvećom gustoćom struje izmjene. Nepolirana površina daje bolje rezultate od polirane, a geometrija sustava značajnije utječe na elektrokatalitičku aktivnost od obrade površine. Horizontalna geometrija je nepovoljna zbog stvaranja mjehurića vodika koji ometaju prijenos naboja. Nikal ima dobru elektrokatalitičku aktivnost pri višim prenaponima, no na nižim prenaponima pokazuje veći otpor od platine. Legura kobalta, kroma i molibdena, iako se koristi u ortopediji, može biti zanimljiva zbog visoke korozijske otpornosti i elektrokatalitičkih svojstava, iako stvaranje  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  može negativno utjecati na katalitičku aktivnost.

Proučavanjem kinetičkih parametara dobivenih Tafelovom polarizacijom, platina se pokazala kao najbolji elektrokatalitički materijal s najvećom gustoćom struje i najmanjim Tafelovim nagibom. Nepolirana platinska elektroda ima lošije rezultate od polirane, a obje pokazuju sporiju kinetiku u odnosu na platinsku pločicu. Nikal ima slabiju katalitičku aktivnost od platine, s nižom gustoćom struje izmjene i većim Tafelovim nagibom. CoCrMo legura pokazuje najslabiju aktivnost zbog oksidnih slojeva koji smanjuju dostupnost aktivnih mjesta i usporavaju prijenos naboja.



Normalizacijom na stvarnu površinu, platina je pokazala najbolju katalitičku aktivnost s najvećom gustoćom struje. Platinske rotirajuće disk elektrode imaju do dva reda manje gustoće struje izmjene, što ukazuje na utjecaj geometrije sustava na kinetiku razvijanja vodika. Nikal i CoCrMo legura pokazuju sličnu, ali sporiju kinetiku u odnosu na platinsku pločicu. Kinetika reakcije razvijanja vodika na platini slijedi Volmer-Heyrovsky mehanizam, s desorpcijom vodika kao ključnim korakom, dok se na niklu i CoCrMo leguri odvija Volmer-Tafelovim mehanizmom, s adsorpcijom vodika kao najsporijim korakom.

S obzirom na rastuću potrošnju energije, emisije stakleničkih plinova i zagađenje zraka, istraživanje alternativa fosilnim gorivima postaje sve važnije. U tom kontekstu, ovo istraživanje može se proširiti na proučavanje novih elektrodnih materijala, poput legura nikla, kobalta ili željeza, kao i na ispitivanje nanostrukturiranih površina. Premazivanjem metala nanostrukturnim materijalom elektrokatalizatora moguće je značajno povećati aktivnu površinu, što bi unaprijedilo kinetiku reakcije i time poboljšalo učinkovitost sustava. Nadalje, istraživanja se mogu provoditi pri nižim prenaponima, različitim temperaturama i drugim uvjetima kako bi se optimizirali parametri za specifične primjene, čime bi se dodatno smanjili energetske gubici i povećala održivost procesa.

## LITERATURA

- [1] Jovan, D.J.; Dolanc, G., Can Green Hydrogen Production Be Economically Viable under Current Market Conditions, *Energies*, 24 (2020) 6599.
- [2] <https://planet-a.medium.com/unveiling-hydrogens-true-colors-how-clean-is-it-really-209480d130b6> (pristup 21. kolovoz 2024.)
- [3] <https://www.iberdrola.com/sustainability/green-hydrogen> (Pristup 21. kolovoz 2024.)
- [4] Kumar, S. S., Hankwon, L., An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production, *Energy Reports*, 8 (2022), 13793-13813.
- [5] <https://www.baltimoreaircoil.eu/en/solutions/green-hydrogen-production>. (pristup 23. kolovoz 2024.)
- [6] <https://tehnicki.lzmk.hr/clanak/elektroliza> (pristup 22. kolovoz 2024.)
- [7] Raveendran, A., Chandran, M., Dhanusuraman, R., A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts, *Royal Society of Chemistry*, 13 (2023) 3843 - 3876.
- [8] Zeng, K., Zhang, D., Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (2010) 307 - 326.
- [9] Philips, R., Edwards, A., Rome, B., Jones, D. R., Dunnill C. W., Minimising the ohmic resistance of an alkaline electrolysis cell through effective cell design, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2017) 23986 - 23994.
- [10] Vidas, L., Castro, R., Recent Developments on Hydrogen Production Technologies: State-of-the-Art Review with a Focus on Green-Electrolysis, *Applied Sciences*, 11 (2021) 11363.
- [11] Miller, H. A., Bouzek, K., Hnat J., Loos S., Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: a review of recent developments in critical materials and operating conditions, *Royal Society of Chemistry*, 4 (2020) 2114 - 2133.

- [12] Martinez, S., Metikoš Huković, M., Praktikum iz elektrokemije, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2004.
- [13] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/electric-double-layer> (pristup 02. rujan 2024.)
- [14] Rimal, V., Sriastava, Review on electrochemical kinetics of Carbon Dots, 68 (2022).
- [15] Huković Metikoš, M., Elektrokemija - interni udžbenik, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za elektrokemiju, 2000.
- [16] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/electrocatalysis#:~:text=Electrocatalysis%20is%20a%20specialized%20area,oxygen%20reduction%20and%20fuel%20oxidation> (pristup 24. kolovoz 2024.)
- [17] Lasia, A., Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution, *International journal of hydrogen energy*, 44 (2019) 19484 - 19518.
- [18] Safizadeh, F., Ghali, E., Houlachi, G., Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions - A Review, *International journal of electrochemistry*, XXX (2014) 1-19.
- [19] Mahmood, N., Yao, Y., Zhang, J., Pan, L., Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions, *Advanced Science*, 5 (2017) 1700464.
- [20] Faid, A. Y. , Sunde, S., Anion Exchange Membrane Water Electrolysis from Catalyst Design to the Membrane Electrode Assembly, *Energy Technology*, 10 (2022).
- [21] Durovič, M., Hnat, J., Bouzek, K., Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review, *Journal of Power Sources*, 493 (2021) 229708.
- [22] <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/electrocatalysts#:~:text=Electrocatalyst%20is%20a%20kind%20of,a%20coordination%20complex%20or%20enzyme> (pristup 30. kolovoz 2024.)

- [23] Gao, G., Zhao, G., Zhu, G., Sun, B., Recent advancements in noble-metal electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction, *Chinese Chemical Letters*, (2024) 109557.
- [24] Nørskov, J., Abild-Pedersen, F., Studt, F., Bligaard, T., Density functional theory in surface chemistry and catalysis, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 (2011) 937-943.
- [25] Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija II. dio Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 1015 - 1066.
- [26] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/pt/spojevi.html> (pristup 02. rujan 2024.)
- [27] [https://chem.lietexts.org/Bookshelves/Inorganic\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_and\\_Websites\\_\(Inorganic\\_Chemistry\)/Descriptive\\_Chemistry/Elements\\_Organized\\_by\\_Block/3\\_d-Block\\_Elements/Group\\_10%3A\\_Transition\\_Metals/Chemistry\\_of\\_Nickel](https://chem.lietexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_10%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Nickel) (pristup 02. rujan 2024.)
- [28] [https://chem.lietexts.org/Bookshelves/Inorganic\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_and\\_Websites\\_\(Inorganic\\_Chemistry\)/Descriptive\\_Chemistry/Elements\\_Organized\\_by\\_Block/3\\_d-Block\\_Elements/Group\\_09%3A\\_Transition\\_Metals/Chemistry\\_of\\_Cobalt](https://chem.lietexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_09%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Cobalt). (pristup 02. rujan 2024.)
- [29] Orazem, M. E., Tribollet, B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, NY: John Wiley & Sons, 2008, str. 233 - 265.
- [30] Orazem, M. E., Tribollet, B., A Tutorial on Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Chem Texts*, 12 (2020) 1 - 9.
- [31] Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, M., Orazem, M. E., Electrochemical impedance spectroscopy, *Nat. Rev. Methods Primers*, 1 (2021) 1 - 21.
- [32] Lazanas, A., Prodromidis, M., Electrochemical Impedance Spectroscopy - A Tutorial, *ACS Measurement Science Au*, 3, (2023) 162 - 193.
- [33] <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/total-harmonic-distortion/> (pristup 02. rujan 2024.)

- [34] Katić, J., Otmačić Ćurković, H., Petrović, Ž., Kraljić Roković, M., Praktikum iz kemijsko-tehnoloških vježbi Interna skripta, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjersva i tehnologije, 2008.
- [35] Magar, H., Hassan, R., Mulchadani A., Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications, *Sensors*, 21 (2021) 6578.
- [36] Zoski, C., Handbook of electrochemistry, Amsterdam: Elsevier, 2007, str. 432 - 447.
- [37] <https://www.shalom-education.com/courses/gcse-physics/lessons/electricity/topic/current-potential-difference-graphs/>. (pristup 02. rujan 2024.)
- [38] [https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/charge-transfer-resistance#:~:text=EIS%20is%20actually%20the%20spectroscopic,electrolyte%20\(Rc t\)%20C%20respectively](https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/charge-transfer-resistance#:~:text=EIS%20is%20actually%20the%20spectroscopic,electrolyte%20(Rc t)%20C%20respectively) (pristup 02. rujan 2024)
- [39] Bai, L., Harrington, D. A., Conway, B. E., Behaviour of overpotential-deposited species in Faradaic reactins - II. ac Impedance measurments on H2 evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes, *Electrchimica Acia*, 32 (1987) 1713 - 1731.
- [40] Fournier, J., Ossard, L., Tilquin, J., Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution Catalytic Influence of Pt Supported on Graphite vs. Pt Inclusions in Graphite, *The Electrochemical Society*, 143 (1996) 919 - 926.
- [41] Milošev, I., CoCrMo Alloy for Biomedical Applications, *Biomedical Applications*, 1 - 72, 2012.
- [42] Jorcin, J. B., Orazem, M. E., Pebere, N., Tribollet, B., CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Acta*, 51 (2006), 1473 - 1479
- [43] Boucamp, B. A., A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems, *Solid State Ion*, 20 (1986) 31 - 44.
- [44] Brug, G. J., van den Eeden, A. L. G., Sluyters-Rehbach, M., Sluyters J. H., The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 176 (1984) 275 - 295.

- [45] Sheng, W., Nyint, M., Chen, J., Yan, Y. , Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces, *Energy & Environmental Sciences*, 6 (2013) 1509.
- [46] Lasia, A., Hydrogen evolution reaction, u *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*, 2, John Wiley & Sons, Ltd, 2003, 414 - 440.
- [47] Voiry, D., Chhowalla, M., Gogotsi, Y., Best Practices for Reporting Electrocatalytic Performance of Nanomaterials, *ACS Nano*, 12 (2018) 9635 - 9638.
- [48] Bao, F., Kemppainen, E., Dorbandt, I., Bors, R., ..., Understanding the Hydrogen Evolution Reaction Kinetics of Electrodeposited Nickel - Molybdenum in Acidic, Near-Neutral, and Alkaline Conditions, *ChemElectrChem*, 8 (2020) 195 - 208.
- [49] Tilak, B. V., Chen, C., Generalized analytical expressions for Tafel slope, reaction order and a.c. impedance for the hydrogen evolution reaction (HER): mechanism of HER on platinum in alkaline media, *Journal of Applied Chemistry*, 23 (1993) 631 - 640.
- [50] Kreysa, G., Hakansson, B., Ekdunge, Kinetic and thermodynamic analysis of hydrogen evolution at nickel electrodes, *Electrochimica Acta*, 33 (1988) 1351 - 1357.

## ŽIVOTOPIS

Leona Komparić [REDACTED] 2017. godine s odličnim uspjehom završava gimnazijski program Prirodoslovne škole Vladimira Preloga u Zagrebu te upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. 2022. godine završava stručnu praksu na Institutu Ruđer Bošković u laboratoriju za fizikalno – organsku kemiju pod mentorstvom dr. sc. Davora Margetića.

2022. brani završni rad "Priprava i karakterizacija nanofluida na osnovi biodizela" koji je izrađen pod mentorstvom prof. dr. sc. Ante Jukića na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju čime stječe titulu *univ. bacc. appl. chem.*

Iste godine upisuje diplomski studij Primijenjene kemije, Specifični materijali i napredne tehnologije, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Ljeto 2023. godine provela je u ljetnoj školi u Lyonu, Francuska, na sveučilištu ITECH (Institut textile et chimique de Lyon) gdje produbljuje svoje znanje o polimerima, adhezivima i naprednim analitičkim metodama. Tijekom godina studiranja sudjelovala je na raznim radionicama organiziranih od strane HDKI (Hrvatsko društvo kemijskih inženjera) i radionicama u sklopu CeSaR projekta te je 2024. godine sudjelovala na 13. Simpoziju mladih elektrokemičara u Zagrebu s temom diplomskog rada "Elektrokatalizatori na osnovi nikla i prijelaznih metala za proizvodnju zelenog vodika".

Tijekom posljednje godine diplomskog studija zaposlena je na poziciji *Quality Management Assistant* u Primevigilance d.o.o. te je tijekom semestra bila demonstratorica na Zavodu za elektrokemiju. Također, jedna je od 15 dobitnica prestižne Rimac stipendije za studente diplomskih studija.

2024. godine izrađuje diplomski rad na temu "Elektrokatalizatori na osnovi nikla i prijelaznih metala za proizvodnju zelenog vodika" pod mentorstvom prof. dr. sc. Ante Jukića sa Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju i izravnim vodstvom izv. prof. dr. sc. Jozefine Katić na Zavodu za elektrokemiju.