

Elektrokemijska svojstva cirkonijske elektrode za reakciju razvijanja vodika

Vrđuka, Magdalena

Undergraduate thesis / Završni 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:149:138273>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Magdalena Vrđuka
ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja **Magdalena Vrđuka**

Predala je izrađen završni rad dana: 18. 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 završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 23. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ
PRIMIJEJENA KEMIJA

Magdalena Vrđuka
**ELEKTROKEMIJSKA SVOJSTVA CIRKONIJEVE
ELEKTRODE ZA REAKCIJU RAZVIJANJA VODIKA**
ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof.dr.sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. prof. dr.sc. Ante Jukić
2. izv. prof. dr. sc. Jozefina Katić
3. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković
izv. prof. dr. sc. Fabio Faraguna (zamjena)

Zagreb, rujan 2024.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Anti Jukiću na mentorstvu i vodstvu tokom provedbe završnog rada. Ujedno, velike zahvale izv. prof. dr. sc. Jozefini Katić na strpljenju i pomoći.

Hvala mojim roditeljima, sestri i svim prijateljima na strpljenju, potpori i pomoći tokom mojeg obrazovanja.

SAŽETAK RADA

Elektrokemijska svojstva cirkonijeve elektrode za reakciju razvijanja vodika

U radu je istraženo elektrokatalitičko ponašanje čistog cirkonija za reakciju razvijanja vodika elektrolizom vode. Pošto se na globalnoj razini želi smanjiti potrošnja fosilnih goriva i njihovo štetni utjecaj na okoliš, fokus je usmjeren na obnovljive izvore energije. Pri tomu se zeleni vodik dobiven elektrolizom vode uz obnovljivu električnu energiju ističe kao održivi i obnovljivi energent.

Elektrokemijska svojstva cirkonija istražena su *in-situ* metodama cikličke voltametrije (CV), linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Eksperimenti su izvođeni u troelektrodnom sustavu pri sobnoj temperaturi u 1 mol dm⁻³ otopini NaOH, pH = 14.

Dobiveni rezultati su pokazali da čisti cirkonij nije dobar katalizator za reakciju razvijanja vodika zbog vrlo stabilnog površinskog oksidnog sloja koji uzrokuje dodatni pad potencijala i povećan otpor izmjeni naboja. Međutim, cirkonij može omogućiti kreiranje djelotvornog katalizatora na osnovi slitina prijelaznih metala.

Ključne riječi: zeleni vodik, elektroliza vode, katalizator, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

ABSTRACT

Electrochemical properties of zirconium electrode from hydrogen evolution reaction

In this paper, the electrocatalytic behavior of pure zirconium for the reaction of hydrogen evolution by water electrolysis was investigated. Since on a global level we want to reduce the consumption of fossil fuels and their harmful impact on the environment, the focus is on renewable energy sources. At the same time, green hydrogen obtained by electrolysis of water with renewable electricity stands out as a sustainable and renewable energy source.

The electrochemical properties of zirconia were investigated by *in-situ* methods cyclic voltammetry (CV), linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The experiments were performed in a three-electrode system at room temperature in a 1 mol dm⁻³ NaOH solution of pH = 14.

The obtained results showed that pure zirconium is not a good catalyst for the hydrogen evolution reaction due to a very stable surface oxide layer that causes an additional drop in potential and increased resistance to charge exchange. However, zirconium can enable the creation of an effective catalyst based on transition metal alloys.

Key words: green hydrogen, electrolysis of water, catalyst, electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO.....	2
2.1.	Zeleni vodik	2
2.2.	Elektrokataliza.....	2
2.3.	Tipovi elektrolizatora	3
2.3.1.	Alkalni elektrolizatori (AE).....	3
2.3.2.	Elektrolizator s protonski propusnom membranom (PEM).....	4
2.3.3.	Elektrolizator s čvrstim oksidom (SOE)	4
2.4.	Elektrokemijske reakcije u elektrolizi vode	4
2.5.	Reakcija razvijanja vodika (RRV).....	7
2.6.	Elektrokatalizatori.....	10
2.6.1.	Cirkonij	11
2.6.2.	Značaj elektrona d-orbitale.....	12
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
3.1.	Elektrokemijski reaktor	13
3.1.1.	Radna elektroda	13
3.1.2.	Referentna elektroda.....	14
3.1.3.	Protuelektroda	14
3.1.4.	Elektrolit	14
3.2.	Mjerne tehnike.....	15
3.2.1.	Ciklička voltametrija	15
3.2.2.	Linearna polarizacija	17
3.2.3.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	18
4.	REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1.	Ciklička voltametrija.....	21
4.2.	Linearna polarizacija	23
4.3.	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	25
5.	ZAKLJUČAK	33
6.	POPIS SIMBOLA	34
7.	LITERATURA.....	36

1. UVOD

Važan elektrokatalitički proces upravo je reakcija razvijanja vodika u okviru procesa elektrolize vode i proizvodnje zelenog vodika, što je moguće zaključiti kroz mnogobrojna spominjanja ove teme na fakultetima, ali u novinarskim člancima i reportažama. Mehanizam i kinetika ovoga procesa ispitivani su na mnogobrojnim elektrodama i medijima, sve sa ciljem kako bi se dobio stabilan i djelotvoran elektrokatalitički materijal.

U ovom radu pomoću *in situ* metoda cikličke voltametrije, linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije biti će ispitan cirkonij u alkalnoj otopini 1 mol dm^{-3} NaOH (pH = 14) sa ciljem dobivanja kinetičkih parametara kod reakcije razvijanja vodika (RRV). Dobiveni rezultati će omogućiti uvid u katalitička svojstva cirkonija pri visokim prenaponima, ali i primjenu cirkonija pri kreiranju poboljšanih elektrokatalizatora za RRV na osnovi metalnih slitina.

Elektrokatalizatori smanjuju aktivacijsku energiju koja je potrebna kako bi se reakcija odvila i time ubrzavaju reakciju, tj. olakšavaju. Elektrokatalizatori mogu biti heterogeni i homogeni, a u slučaju elektrolize vode primjenjuju se u alkalnim elektrolizatorima, onima s protonski vodljivom polimernom membranom i onima s elektrolitom od čvrstom oksida. Zbog već spomenutih uvjeta kod provedbe istraživanja, ovaj rad se bazira na alkalni elektrolizator.

Vodik dobiven putem elektrolize vode uz obnovljivu električnu energiju smatra se „zelenim“ vodikom zbog manjka negativnih utjecaja na prirodu. Zeleni vodik je obnovljivi energent i sve više se pomiče njegova upotreba kako bi se smanjila fosilnih goriva i povezanog štetnog utjecaja na okoliš.

Cirkonij zbog dva nesparena elektrona u d-oritali ima svojstva kao što su otpornost na koroziju, a zbog niskog elektrokemijskog potencijala lako reagira s vodom. Cirkonij se koristi kao katalizator, no istraživanja su većinom provedena upravo na cirkonijevim legurama ili oksidu.

2. OPĆI DIO

2.1.Zeleni vodik

Proces dekarbonizacije zadan je kao problem koji zemlje na globalnoj razini moraju riješiti do 2050. Da bi se taj cilj dekarbonizacije ostvario od velike je važnosti proizvodnja energenata poput vodika, odnosno zelenog vodika. Kod proizvodnje zelenog vodika koristi se obnovljiva električna energija kako bi došlo do nastajanja vodika i kisika iz vode, jer pri proizvodnji energije iz obnovljivih izvora ne dolazi do emisije ugljičnog dioksida u atmosferu. Ovaj način dobivanja vodika uštedio bi 830 milijuna tona CO₂ koji se godišnje emitira zbog proizvodnje vodika korištenjem fosilnih goriva.¹

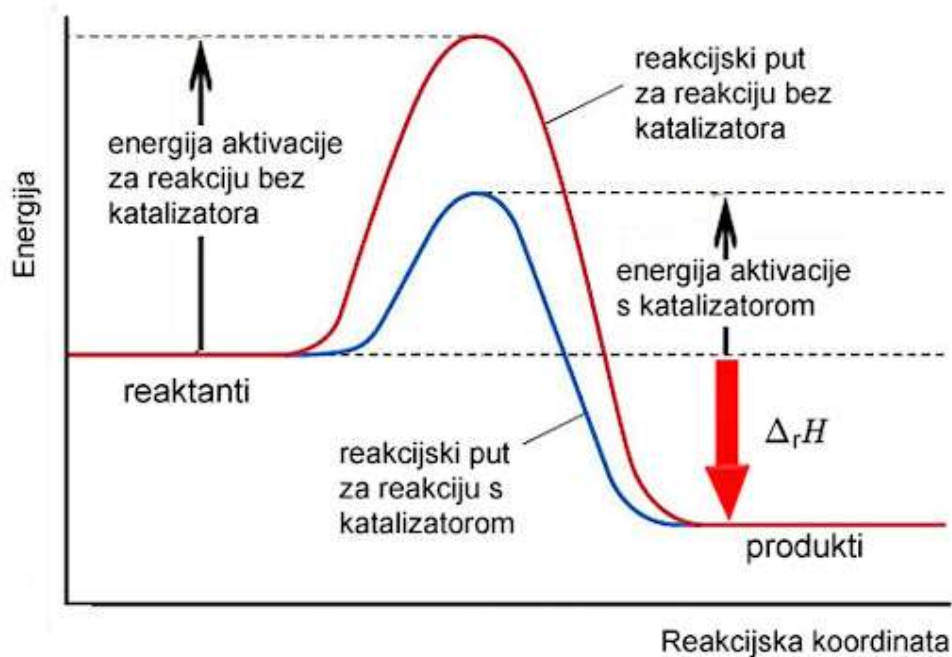
Zeleni vodik funkcionira za nastajanje energije jer se vodik pohranjen u posebnim spremnicima usmjerava u gorivnu ćeliju. Tu se ponovno veže s kisikom iz zraka i dobiva se elektricitet. Dakle, jedini nusprodukt procesa je voda, što rezultira čistim, održivim sustavom.²

Pošto je tema dobivanja zelenog vodika iznimno aktualna, mnoge zemlje tj. tvrtke prionule su ostvariti maksimalan potencijal ovog plina. Vodik se tako upotrebljava kao gorivo u nekim zemljama, poput SAD-a, Rusije, Kine, Njemačke i Francuske. U tijeku su istraživanja o korištenju cjevovoda prirodnog plina za prijenos vodika. U Francuskoj postoji pilot program koji je umiješao vodik u plinsku mrežu 100 domova. Također postoji mogućnost preinake elektrana na prirodni plin za sagorijevanje vodika kao rezerve tijekom razdoblja pretjerane potražnje. Ujedno, u području razvoja provodi se istraživanje mogućnosti proizvodnje zelenog vodika elektrolizom morske vode kako se ne bi dodatno iscrpljivale zalihe slatke vode na Zemlji.³

2.2.Elektrokataliza

Elektrokataliza proučava fizikalno-kemijska svojstva između materijala elektroda te mehanizama i brzine elektrodnih reakcija. Elektrokataliza se fokusira na smanjenje vrijednosti prenapona elektrode koja ovisi o materijalu elektrode, reaktantima, produktima i intermedijerima na međufazni elektroda/elektrolit. Cilj elektrokatalize je povećati brzinu reakcije smanjenjem aktivacijske energije reakcije. Smanjenje energije se može postići stvaranjem povoljnih veza između spoja i elektrode, ili kroz kombinacije reakcijskih putova. Brzina reakcije ovisi o Tafelovom nagibu, b_k , i gustoći struje izmjene, j_0 ; stoga se reakcija

može lakše odviti smanjenjem b_k ili povećanjem j_0 , ili oboje.⁴ Prikaz elektrolize vidljiv je na slici 2.1.



Slika 2.1. Prikaz utjecaja katalizatora na reakciju⁵

Postoje dvije vrste elektrokatalizatora, heterogeni i homogeni elektrokatalizatori. Heterogeni katalizator nije u istom agregatnom stanju kao molekule s kojima reagira. Homogeni katalizator pojavljuje se u istoj fazi kao i reaktant te sudjeluju u gotovo istom koraku reakcije kao i reaktanti.⁶

2.3. Tipovi elektrolizatora

1. Alkalni elektrolizator (Alkaline electrolyzer – AE)
2. Elektrolizator s protonski propusnom membranom (Proton Exchange Membrane Electrolyzer – PEM)
3. Elektrolizator s čvrstim oksidom (Solid oxide electrolyzer – SOE)⁷

2.3.1. Alkalni elektrolizatori (AE)

Alkalni elektrolizatori ekonomski su povoljniji i dobri su kod proizvodnje vodika na velikoj skali, a materijal elektrolita i elektroda jeftin je i dostupan. Najčešće rabljeni elektroliti za ovaj tip elektrolizatora su otopine KOH ili NaOH u vodi. Oba elektrolita imaju visoki stupanj koncentracije vodikovih iona u otopini ($\text{pH} = 13\text{--}14$), a koncentracije im se nalaze u rasponu od 25 % do 30 %. Alkalni elektrolizatori imaju energetske iskoristivost između 60 %

i 90 %. Kod konvencionalnih alkalnih elektrolizatora najviša iskoristivost jest pri temperaturama od 60 °C do 90 °C i pri tlaku koji je jednak onome od okoline.⁸

2.3.2. Elektrolizator s protonski propusnom membranom (PEM)

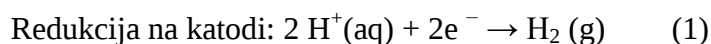
Elektrolizator s protonski propusnom membranom u uporabi je više od šezdeset godina, a razvijen je u General Electric-u, gdje se kao elektrolit koristi čvrsta sulfonirana polistirenska membrana. Ova tehnologija se ujedno naziva elektrolizator s polimernom elektrolitskom membranom. Protonski vodljiva membrana djeluje kao separator plina i kao elektrolit. Prednosti PEM elektrolize su velika gustoća struje, veća energetska učinkovitost, niska propusnost plina, te šire radne temperature (20–80 °C), jednostavno rukovanje i održavanje. Popularni elektrokatalizatori za PEM elektrolizu su plemeniti metali (Pt, Ir, Ru), te zbog visokih cijena ovih metala PEM elektroliza traži relativno veliku investiciju u odnosu na alkalnu elektrolizu.⁹

2.3.3. Elektrolizator s čvrstim oksidom (SOE)

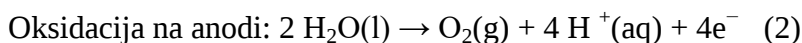
Elektrolizator s čvrstim oksidom ima visoku učinkovitost i prihvatljiv je za okoliš. SOE radi na visokim temperaturama (500–850 °C) i tlaku, a voda koju koristi je u obliku pare tijekom tog procesa. Najčešće korišteni elektrolitski materijal je cirkonijev oksid stabiliziran itrijem, konvencionalni visokotemperaturni ionski vodič kisika. Međutim, visoke temperature rezultiraju brzim pogoršanjem katalitičke učinkovitosti, a postizanje dugotrajnog rada SOE-a predstavlja izazov. Ujedno, proizvedeni vodik može tvoriti smjesu s parom i potreban mu je dodatni postupak za dobivanje vodika visoke čistoće.⁷

2.4. Elektrokemijske reakcije u elektrolizi vode

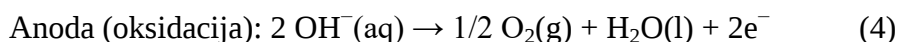
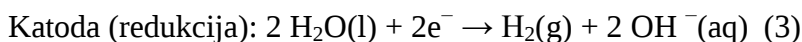
Elektrolizom vode dolazi do razgradnje vode na kisik i vodik pomoću električne energije. Ovim postupkom, ukoliko se upotrebljavaju obnovljivi izvori energije, proizvodi se obnovljivo gorivo, odnosno „zeleni“ vodik. Reakcija se odvija u čistoj vodi, koja sadrži negativno nabijenu katodu, a elektroni s katode se prenose na katione vodika (u kiselom mediju, odnosno molekule vode u alkalnom i neutralnom mediju), što rezultira plinovitim vodikom. Polureakcija, je:



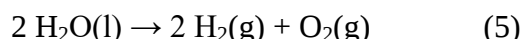
Sljedeća polureakcija je:



Kada je riječ o bazno uravnoteženim reakcijama dominiraju sljedeće reakcije na elektrodama:



Kada se svaki par polureakcija spoji, ukupna razgradnja vode na kisik i vodik je ista i izgleda:



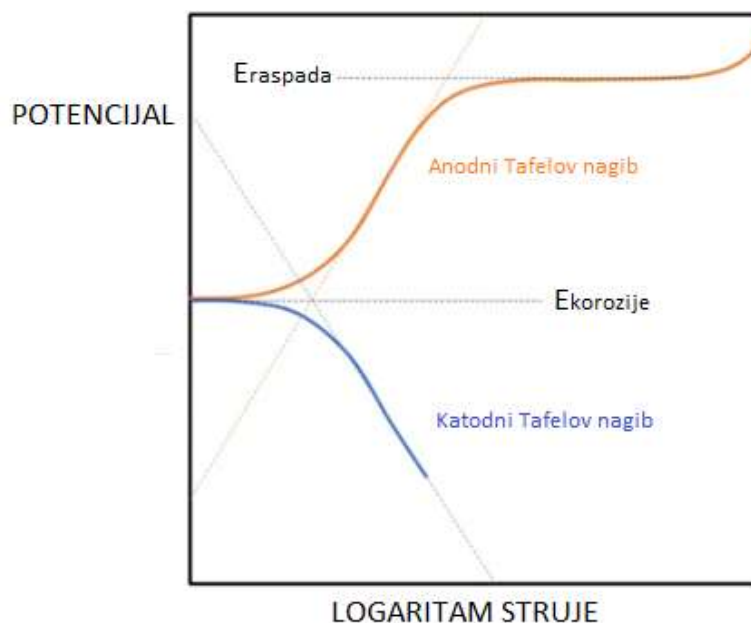
Kod elektrolize vode, voda se reducira na katodi u H_2 , a voda oksidira na anodi u O_2 .¹⁰

Butler-Volmerova jednadžba omogućuje izražavanje međuovisnosti struje i potencijala u području relativno bliskom točki ravnoteže ($\eta = 0$ i $j = 0$). Ova jednadžba jedna je od najvažnijih jednadžbi u elektrokemiji i inženjerstvu te je temeljna jednadžba kinetike elektrode koja opisuje eksponencijalni odnos između gustoće struje i potencijala elektrode.¹¹ Butler-Volmerova jednadžba izvedena je iz zakona termodinamike, a u obzir uzima aktivacijski prenapon. Jednadžba ima dva člana, jedan za direktnu reakciju (oksidaciju) i jedan za obrnutu reakciju (redukciju):

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha) z F \eta_e}{RT} \right] - \exp \left(- \frac{\alpha z F \eta_e}{RT} \right) \right\} \quad (6)$$

gdje je j struja koja prolazi kroz elektrodu, j_0 gustoća struje izmjene, α koeficijent prijelaza, z broj elektrona u reakciji, F Faradayeva konstanta, R opća plinska konstanta. Butler-Volmerova jednadžba važan je alat za modeliranje i razumijevanje reakcija prijenosa naboja. Može se koristiti za predviđanje kinetike reakcije te za dizajn i optimizaciju sustava elektroda.¹²

Tafelova jednadžba je matematički izraz koji opisuje odnos između brzine elektrokemijske reakcije i prenapona elektrode. Glavna razlika Tafelova jednadžba od Butler-Volmerove jest pojednostavljena jednadžba primjenjiva kod malih raspona potencijala i samo je jedna reakcija značajna, dok je Butler-Volmerova jednadžba općenitija i primjenjiva na širi raspon elektrokemijskih reakcija. Tafelov dijagram prikazuje polarizacijske krivulje u kojoj se potencijal iscrtava u odnosu na logaritam struje (slika 2.2).



Slika 2.2. Tafelov dijagram potencije i logaritma struje

Reakcija kontrolirana aktivacijom - ograničavajući korak je prijenos elektrona na površinu elektrode. Ova vrsta reakcije ima Tafelov nagib između 30 i 120 mV/dekadi.

Reakcija kontrolirana difuzijom - ograničavajući korak je transport kemijskih vrsta sa ili na površinu elektrode. Ova vrsta reakcije ima Tafelove nagibe između 120 i 240 mV/dekadi.

Mješovito kontrolirana reakcija - kombinacija procesa aktivacije i difuzije. Ova vrsta ima Tafelov nagib između 60 i 120 mV/dekadi.¹³

U svom najjednostavnijem obliku, Tafelova jednadžba se izražava kao:

$$\eta = \mp a \pm b \log |j| \quad (7)$$

gdje a i b mogu biti različite konstante.¹⁴ To jest:

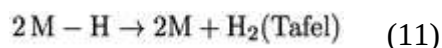
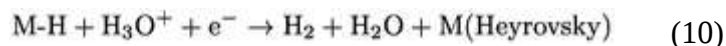
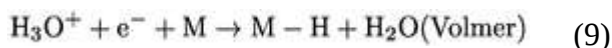
$$\eta = \frac{2,303RT}{\alpha z F} \log j_o - \frac{2,303RT}{\alpha z F} \log j \quad (8)$$

gdje se iz odsječka $a_k = \frac{2,3RT}{\alpha z F} \log j_0$ može izračunati gustoća struje izmjene, a iz nagiba

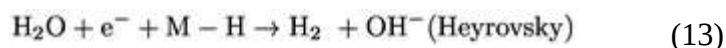
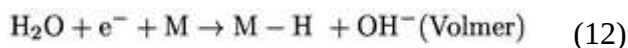
$b_k = -\frac{2,3RT}{\alpha z F}$ broj izmijenjenih elektrona.¹⁵

2.5.Reakcija razvijanja vodika (RRV)

Reakcija razvijanja vodika (RRV, na engl. *hydrogen evolution reaction*, HER) odvija se na površini katode putem elektrokemijskog procesa u više koraka. U kiselim uvjetima elektrokemijski proces se odvija kroz sljedeće reakcije:

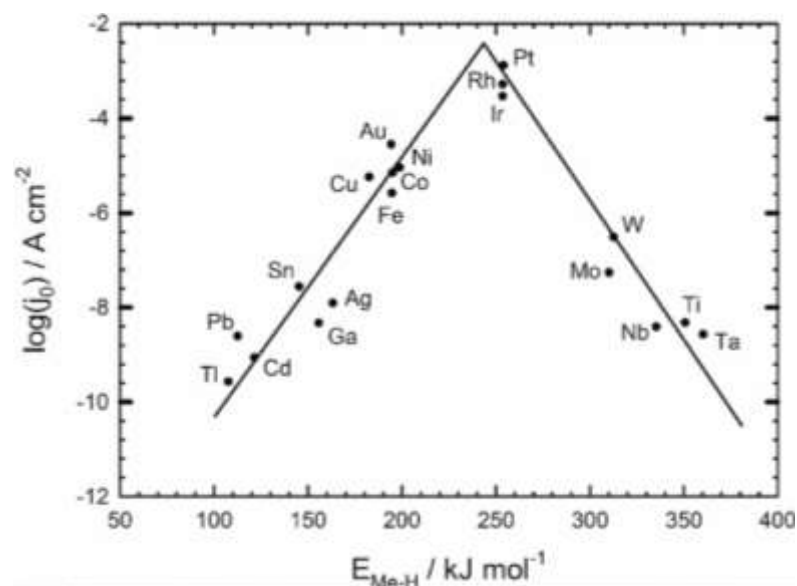


"M" se odnosi na slobodno mjesto na površini elektrokatalizatora, a MH na adsorbirane atome vodika. U kiselim otopinama, Volmerova reakcija (jednadžba 9) uključuje početno pražnjenje hidronijevog iona i stvaranje vodikovih međuprodukata, te naknadno formiranje H_2 koje uključuje Heyrovskyjev korak (jednadžba 10) i/ili kemijski Tafelov korak (jednadžba 11). U alkalnim ili neutralnim uvjetima, Volmerov i Heyrovskyjev korak uključuje hidroksidni ion dok Tafelov korak ostaje nepromijenjen (jednadžbe 12 i 13):

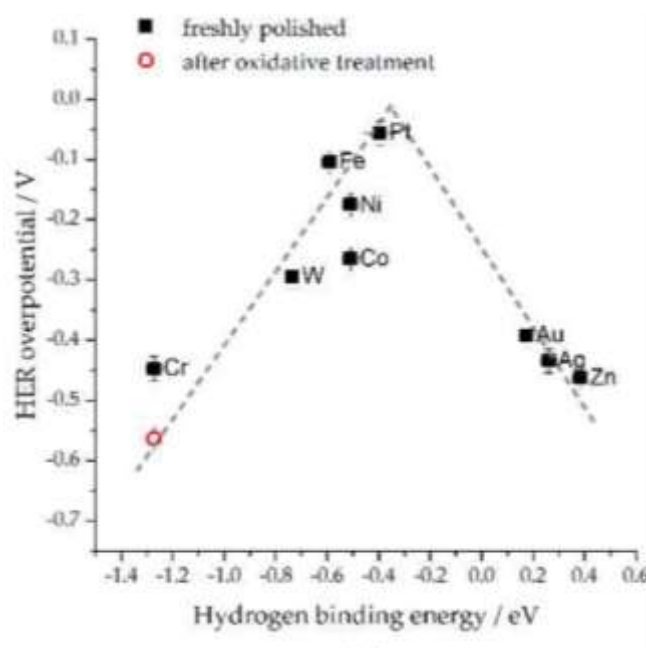


Razlika između kiselih i alkalnih/neutralnih uvjeta je u tome što u alkalnim/neutralnim uvjetima MH međuprodukti nastaju disocijacijom H_2O . Jakost M-H veza značajna je za kinetiku elektrokatalizatora kod reakcije razvijanja vodika. Prema Sabatierovom principu, idealno formirane M-H veze na elektrokatalizatorima ne bi trebale biti niti preslabe niti prejake da bi olakšale stvaranje M-H međuprodukta i otpuštanje H_2 .¹⁶

Kada se aktivnost katalizatora nacrtava u odnosu na reaktivnost nastaje krivulja u obliku vrha, poznata i kao Sabatierov dijagram ili vulkanska krivulja. Ovaj dijagram na slici 2.3. jasno ilustrira razliku između reaktivnosti i aktivnosti raznih katalizatora. Reaktivnost koja je dana energijom vezanja ključnog intermedijera, pokazuje koliko katalizator stupa u interakciju s reaktantima. Pozitivne vrijednosti ukazuju na slabu interakciju.¹⁷ Postoji jasna podjela u tri skupine: sp metali, koji su najgori katalizatori, kovani metali, koji su posredni, i d metali, koji sadrže najbolje katalizatore, ali i Ni i Co, koji su osrednji. Više je podataka za kisele nego za alkalne medije, jer su prvi relevantni za najpopularniju vrstu gorivnih ćelija, ćelije s protonskom vodljivom membranom (PEM).¹⁸



Slika 2.3. Gustoća struje izmjene za reakciju razvijanja vodika na različitim metalima kao funkcija Gibbsove energije adsorpcije vodika na metalu¹⁹



Slika 2.4. Vulkanski prikaz reakcija razvijanja vodika u alkalnom mediju $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$ ²⁰

Energija vezanja vodika može poslužiti kao dobar deskriptor aktivnosti u alkalnim medijima za reakcija razvijanja vodika što je prikazano na slici 2.4.²⁰

Istraživanja o reakcija razvijanja vodika u kiselim otopinama ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) dobro su dokumentirana, uključujući detaljnu konfiguraciju adsorpcije vodika i konstrukciju „vulkanskog“ grafa temeljenih povezivanjem prividne gustoće struje izmjene (j_0). Mnoge teme u ovom području su opsežno proučavane, uključujući identifikaciju aktivnih centara na

površini katalizatora, procjenu i predviđanje trenda aktivnosti na vrsti katalizatora, i dizajn boljih katalizatora. Međutim, tako značajan uspjeh nije ostvaren na području alkalne reakcije razvijanja vodika. Štoviše, eksperimentalna brzina reakcije (u smislu j_0) razvijanja vodika u alkalnim otopinama je oko dva do tri reda veličine manja od one u kiselim otopinama.

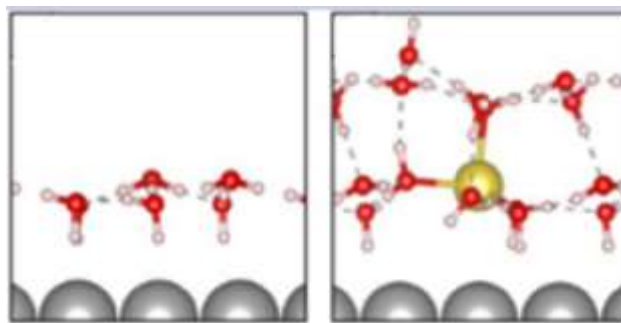
Kao što je slučaj s razvijanjem vodika u kiselom mediju, on u alkalnom također uključuje Volmer-Heyrovsky ili Volmer-Tafel korake, osim što vodikov intermedijer (H^*) nakon Volmerovog koraka nastaje početnim korakom disocijacije vode ($H_2O + e^- \rightarrow H^* + OH^-$). Ovaj proces disocijacije vode može dodatno povisiti energijsku barijeru i vrlo vjerojatno utjecati na ukupnu brzinu reakcije. Kao rezultat toga, kao što je prikazano u tablici 2.1., kinetički parametri (j_0 , Tafel nagib i energija aktivacije reakcije) monokristalne Pt elektrode razlikuju se između alkalnih i kiselih elektrolita.

Tablica 2.1. Kinetički i termodinamički parametri za Pt (111) površine u kiselom ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$) i alkalnim ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$) uvjetima²¹

Pt (111)	$j_0 (\text{mA cm}^{-2})$	Tafelov nagib (mV dec^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔH_{Hupd} (kJ mol^{-1})	$D_{\text{Pt-H}}$ (kJ mol^{-1})
Kiselina	0,21	-74	18	-42	-240
Baza	0,01	-150	46	-41	-240

Mnoga eksperimentalna opažanja pokazuju da aktivnost razvijanja vodika ovisi o pH vrijednosti širokog spektra elektrokatalizatora, uključujući monokristale, polikristalne metale i nanočestice velike površine na ugljiku. Trend na ovim površinama je identičan: aktivnost postupno opada s povećanjem pH. Iako je Pt dobar katalizator za adsorpciju vodika, on je neučinkovit za disocijaciju vode. Nasuprot tome, metalni oksidi učinkoviti su u cijepanju HOH veze, ali su loši katalizatori za pretvaranje rezultirajućih H^* intermedijera u H_2 .²¹

Tehnologija alkalne elektrolize tekuće vode koristi vodene otopine KOH i NaOH kao elektrolit. Elektroliza vode s alkalnom tekućinom industrijalizirana je sredinom 20. stoljeća. Tipično, elektrolizatori s alkalnim tekućim elektrolitom rade pri gustoći struje od oko $0,25 \text{ A/cm}^2$, s energijskom učinkovitošću od oko 60%.²²



Slika 2.5. Model za H_2O kao izvor protona; žutim je označen kation Na^+ i njegov točan položaj na elektrokemijskoj granici

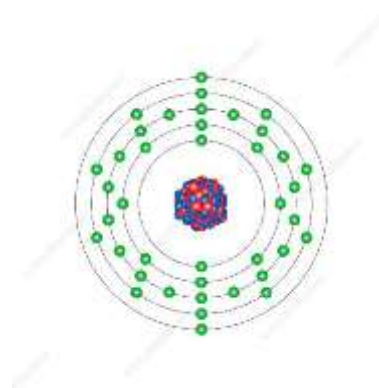
Kako bi se uspostavio realističan model za alkalne uvjete, koristio se dvosloj vode koji uključuje kation Na^+ , koji predstavlja alkalne otopine NaOH . Pokazalo se da kationi značajno utječu na aktivnost oksidacije vodika, reakciju redukcije kisika i redukcije CO_2 u alkalnim uvjetima. Dobiveni rezultati ukazuju da porastom pH dolazi do smanjenja aktivnosti hidronija i dolazi do porasta aktivnosti hidroksida, energija H_3O^+ pomaknuta je prema dolje za $2,3kT \times \text{pH}$, a energija OH^- je pomaknut prema gore za $2,3kT \times \text{pH}$. U praksi to znači da aktivacijske barijere za korake s OH^- kao reaktantom opada s povećanjem pH.²³

2.6. Elektrokatalizatori

Elektrokatalizu reakcije razvijanja vodika dobro može provesti Pt s vrlo niskim prenaponom i Tafelovim nagibom od oko 30 mV dec^{-1} . No, zbog porasta zahtjeva za jeftinijim elektrokatalizatorima, znanstvenici žele pronaći rješenje u drugim elementima. Najpraktičnija opcija, zbog elektrokatalitičkih aktivnosti i elektrokemijske stabilnosti, čini se kao spojevi prijelaznih metala MX (gdje je M: Mo, W, Ni, Co itd., a X: S, Se, P, C, N itd.).²⁴ Iz slike 2.3. se vidi kako su Pt, Rh i Ir najbolji kada je u pitanju reakcija razvijanja vodika, dok u alkalnom mediju ostaje Pt, tu joj se pridružuju Fe i Ni. Zbog visoke cijene plemenitih metala istraživanja su se usmjerila ka prijelaznim metalima i njihovim slitinama koji bi svojom cijenom i svojstvima mogli biti konkurenti. Poradi toga u ovome radu ispituje se cirkonij.

2.6.1. Cirkonij

Prijelazni metali su metali kojima je gustoća elektronskih stanja određena djelomično popunjenom, uskom d vrpcom, nakalemljenom na široku, s-p vrpce. Pomicanjem kroz period d vrpca se postupno popunjava sve do potpune popunjenosti kod plemenitih metala. Većina svojstava prijelaznih metala upravo je određena popunjenošću d vrpce, i za mnoge slučajeve, u prvoj aproksimaciji, sp elektroni se mogu zanemariti.



Slika 2.6. a) Čisti cirkonij²⁵ b) Prikaz cirkonijeve jezgre i elektronskog omotača²⁶

Cirkonij je element 4. skupine periodnog sustava. Elektronska konfiguracija cirkonija je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$, a dva ne sparena elektrona u gornjoj d-orbitali određuju njegova svojstva. Srebrno-bijeli metal, mekan, rastezljiv te je dobra kovina. Na sobnoj temperaturi ima gust heksagonsku beta-modificiranu kristalnu rešetku, stabilan je na zraku i razvija sloj oksida kako ne bi došlo do daljnje oksidacije. Gustoća mu je $6,49 \text{ g cm}^{-3}$, a talište mu je na 1853°C . Glavne rude cirkonija su cirkon, ZrSiO_4 i badeleit, ZrO_2 .

Na višim temperaturama, uz dušik i kisik, apsorbira vodik koji tvori hidride i uzrokuje krhkost cirkonija. Ima visoku korozijsku otpornost te su zbog toga razvijene posebne legure, tzv. Zircalloy, legura Zr-Sn s dodacima Fe , Cr i Ni .²⁷ Obloga na elektrodi načinjen od cirkonijeve legure će reagirati s vodom i stvoriti će zaštitni sloj monoklinskog cirkonijevog dioksida, koji sprječava daljnju koroziju elektrode, u skladu s reakcijom: $\text{Zr} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2 \text{H}_2$. Otapa se samo u HF , H_2SiF_6 i zlatotopci.²⁸

Cirkonij se primarno dobiva iz minerala cirkona, $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$, koji se često nalazi u pijesku, a raspršen je unutar zemlje. Glavni dobavljači cirkona su Australija, Kina, Indonezija, Južno Afrička Republika i Ukrajina. Također, cirkonij nalazimo u zvijezdama, uključujući Sunce, i mjesečevim stijenama.

Cirkonij je nezamjenjiv kod proizvodnje nuklearne energije, pogotovo kod obloga za duge cilindrične gorivne šipke unutar nuklearnog reaktora. Budući da je izuzetno otporan na koroziju mnogih kiselina i lužina, ima široku primjenu u kemijskoj industriji. Spojevi cirkonija koriste se i keramici, abrazivima, filamentima za žarulje, mlaznim motorima i dijelovima svemirskog broda.²⁹ Zbog svog niskog elektrokemijskog potencijala cirkonij lako reagira s vodom ili kisikom i formira gusti, zaštitni pasivni sloj.³⁰ Cirkonij se široko koristi u kemijskim procesima, u proizvodnji katalizatora i pigmenata.³¹

Cirkonijeve legure imaju vrhunska toplinska svojstva u usporedbi s drugim tradicionalnim materijalima koji su u razmatranju kao spremnici istrošenog nuklearnog goriva. Legure cirkonija imaju toplinsku vodljivost za 30 % veću od nehrđajućeg metala legure čelika. Čvrsto prijanjajući zaštitni oksidni film štiti metalno sučelje što osigurava otpornost na koroziju. Dodatna prednost za cirkonijeve legure u dugoročnoj geološkoj mogućnosti odlaganja je inertna priroda cirkonijevog oksida.³²

2.6.2. Značaj elektrona d-orbitale

Sposobnost prijelaznih metala da promjene oksidacijska stanja i čine koordinacije s različitim supstratima omogućuje im d-orbitala.³³ Prijelazni elementi su dobri heterogeni i homogeni katalizatori jer mogu stvoriti srednje-jake veze s reaktantima uporabom elektrona d i s orbitala na površini složenog iona (liganda). Ove se veze mogu prekinuti kako bi došlo do oslobađanja produkta nakon što se reakcija završi na površini metala.³⁴

Vodik privlači elektrone metala i usvaja neto negativan naboj kao adsorbent. To se iskazuje povećanjem radne sposobnosti metala pri kemisorpciji i kemijskim pomacima prema nižim energijama. Na površini prijelaznog metala doći će do kemisorpcije adsorbenta u smjeru praznih ili djelomično popunjenih d-orbitala.³⁵

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Elektrokemijski reaktor

Kod mjerenja bio je korišten standardni troelektroдни reaktor sa radnom elektrodom od cirkonija, protuelektrodom od platine čiji oblik podsjeća na plašt i referentnom elektrodom koja je zasićena kalomel elektroda (ZKE). Na slici 3.1. prikazan je reaktor sa odgovarajućim elementima. Sva mjerenja provodila su se pri sobnoj temperaturi od 22 ± 1 °C.

3.1.1. Radna elektroda

Radna elektroda načinjena od cirkonija visoke čistoće, površine od $0,071 \text{ cm}^2$, prije provedbe svakog mjerenja obrađena je mehaničkim putem pomoću brusnog papira SiC finoće 1000 i potom je polirana suspenzijom čestica Al_2O_3 krenuvši od granulacije $1 \text{ }\mu\text{m}$, zatim $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ i potom $0,05 \text{ }\mu\text{m}$. Između koraka brušenja i poliranja radna elektroda je svaki put bila isprana redestiliranom vodom. Potom je uslijedila kemijska priprema u ultrazvučnoj kupelji gdje je elektroda stavljena u 96%-tni etanol na ciklus od 3 minute te je zatim taj korak ponovljen sa redestiliranom vodom. Elektrokemijska priprema napravljena je galvanostatski pomoću katodnog čišćenja na struji jakosti -1 mA cm^{-2} u trajanju od 30 minuta. Radna elektroda smještena je u reaktor napunjen 1 mol dm^{-3} otopinom NaOH. Na slici 3.1. prikazana je ultrazvučna kupelj tokom pripreme elektrode.



Slika 3.1. Obrada radne elektrode u kupelji



Slika 3.2.. Dušiciranje elektrolita u troelektrodnom mjernom sustavu.

3.1.2. Referentna elektroda

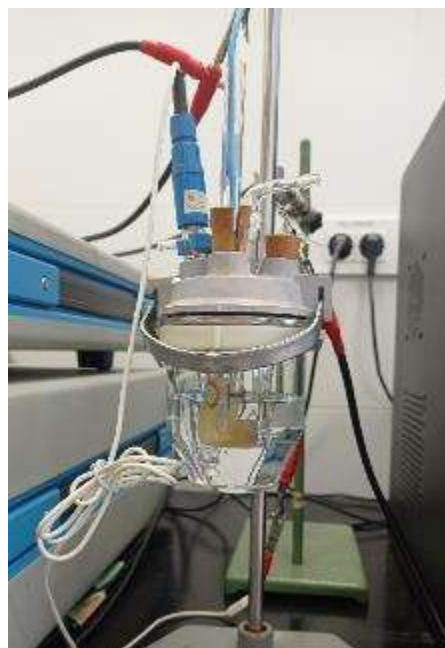
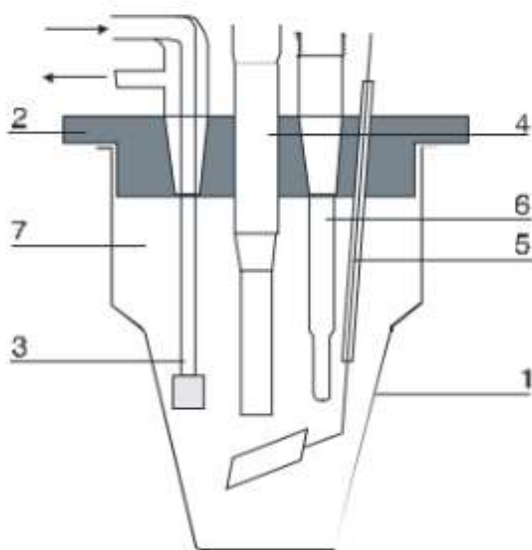
Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda (ZKE) te je u obzir uzet njezin pozitivniji potencijal od standardne vodikove elektrode (SVE) koji je za 0,242 V veći.

3.1.3. Protuelektroda

Za protuelektrodu uzeta je elektroda izrađena od platinskog lima, dimenzija $3,7 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, čiji oblik polukruga kod mjerenja okružuje radnu elektrodu. Zbog polukružnog oblika protuelektrode i veće površine od radne elektrode, lakše se postiže simetričnost električnog polja.

3.1.4. Elektrolit

Eksperimenti su izvedeni u vodenoj otopini natrijeva hidroksida, koncentracije 1 mol dm^{-3} i $\text{pH} = 14$. Otopina je pripremljena otapanjem 40,0 g NaOH u 1 dm^3 redestilirane vode. Prije provođenja eksperimenta otopina je dušicirana u trajanju od 10 minuta, a na slici 3.2. prikazan je reaktor u fazi dušiciranja elektrolita.



Slika 3.3. a) Shema elektrokemijskog reaktora³⁶ b) Prikaz reaktora korištenog kod provedbe ovog istraživanja

Dijelovi reaktora na slici 3.3. su: 1. elektrokemijski reaktor, 2. poklopac reaktora, 3. uvodnik dušika, 4. radna elektroda, 5. protu elektroda, 6. referentna elektroda (ZKE), 7. elektrolit.

3.2.Mjerne tehnike

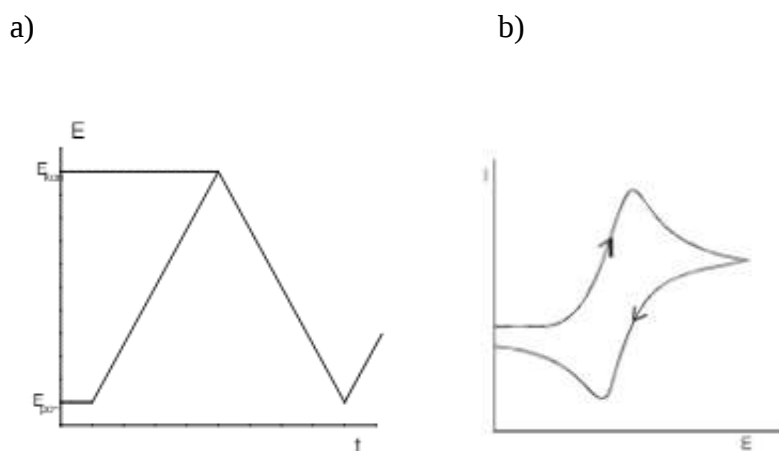
Za ispitivanje elektrokemijskih svojstava u ovom radu korištene su *in situ* elektrokemijske mjerne tehnike: ciklička voltametrija (CV), linearna polarizacija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).

3.2.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je reverzibilna tehnika koja je ekvivalentna skeniranju potencijala kronoampermetrije s dvostrukim potencijalom. Popularna je tehnika za početna elektrokemijska istraživanja novih sustava i korisna je kod dobivanja informacija o kompleksnim elektrodnim reakcijama. Ciklička voltametrija ujedno je obrnuti eksperiment u linearnoj voltametriji skeniranja zbog promjene smjera u određeno vrijeme.³⁷

Ciklička voltametrija pripada elektroanalitičkim tehnikama mjerenja. Kod ove tehnike signal pobude je potencijal koji se linearno mijenja, a signal odziva je struja koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Princip ove mjerne tehnike jest linearna promjena potencijal

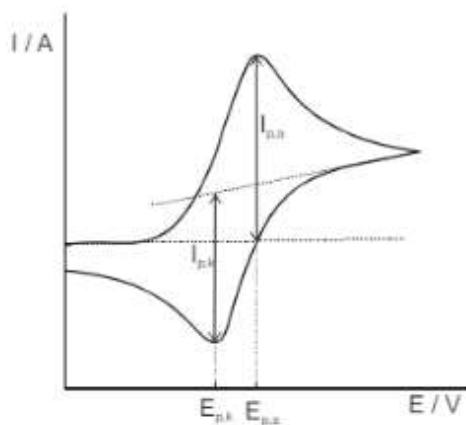
radne elektrode s vremenom od početnog potencijala, $E_{\text{poč}}$, do konačnog, E_{kon} , i natrag do početnog (slika 11 b)).



Slika 3.4. Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametrij¹⁵

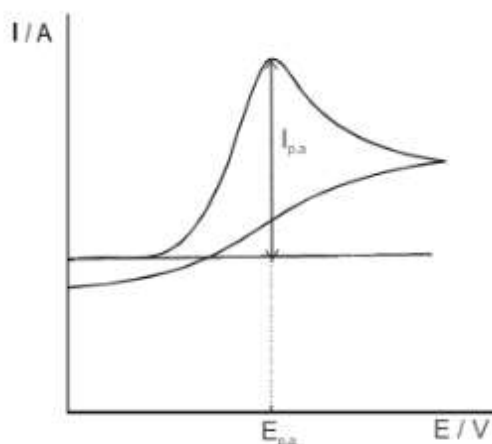
Tokom mjerenja cikličke voltametrije na elektrodi, procesi koji se odvijaju, mogu se prema brzini prijenosa naboja razvrstati u tri skupine:

- 1) Prijenos naboja je značajno brži od difuzije. Struja je tada ovisna o transportu reaktanta na površinu elektrode – reverzibilan proces.



Slika 3.5. Ciklički voltamogram reverzibilnog procesa¹⁵

- 2) Prijenos naboja je iznimno spor pa radi toga struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku – ireverzibilan proces.



Slika 3.6. Ciklički voltamogram ireverzibilnog procesa¹⁵

- 3) Kod malih brzina promjene potencijala proces se ponaša reverzibilno, a s porastom brzine pokazuje se odstupanje od reverzibilnosti – kvazireverzibilan proces.³⁸

3.2.2. Linearna polarizacija

Linearna polarizacija odnosi se na metodu koja se koristi za proučavanje korozije metala i elektrokemijskih reakcija na elektrodama. Ova tehnika, poznata kao metoda linearne polarizacijske otpornosti (LPR), mjeri promjene u struji u odnosu na male promjene napona (potencijala) primijenjenog na elektrodu.

Princip linearne polarizacije u elektrokemiji je sljedeći:

1. Na elektrodu se primjenjuje mali pomak potencijala u odnosu na njen potencijal otvorenog kruga (tj. prirodni potencijal bez primijenjenog vanjskog napona).
2. Potom se mjeri struja koja teče kroz elektrolit kao odgovor na ovu promjenu potencijala.
3. Krivulja potencijal–struja analizira se kako bi se izračunala polarizacijska otpornost (R_p), koja je povezana s brzinom korozije.

Ako je krivulja odnosa između napona i struje linearna (odnosno postoji linearna polarizacija), tada se može izračunati brzina korozije materijala, jer je polarizacijska otpornost obrnuto proporcionalna brzini korozije. Ova metoda je korisna jer omogućava brzu procjenu stope korozije bez potrebe za dugotrajnim eksperimentima i bez značajnog oštećenja ispitivanog uzorka.^{37, 38, 39, 40}

3.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Impedancijska spektroskopija koristi se na elektrokemijskim sustavima tek od druge polovice 19-og stoljeća. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je značajna tehnika kod istraživanja karakteristika mehanizma elektrokemijskih reakcija i optimizacije materijala baterija. To je generička metoda koja se koristi u svim područjima elektrokemije, te u materijalima. Svrha EIS-a je okarakterizirati elektrokemijski proces, ali se ujedno može koristiti kao alat za optimizaciju elektrokemijskih uređaja. Ova tehnika, zbog valnog oblika sinusoidne stimulacije, često se definira kao tehnika izmjenične struje (AC). Tehnikama izmjenične struje proučava se odgovor sustava na potencijalni ili trenutni sinusoidni signal kao funkcija frekvencije.⁴² Prednosti EIS-a nad DC tehnikama su korištenje vrlo male pobune amplitude u rasponu od 5 do 10 mV, proučava mehanizam reakcije i mjerenja su preciznija jer metoda ne obuhvaća linearnu promjenu potencijala. Budući da se većina procesa može skenirati od prilično visokih (MHz) do niskih (mHz) frekvencija proces se može karakterizirati jednim skeniranjem.^{43, 44}

U AC tehnici ako je frekvencija nula, analogna jednadžba je:

$$E = I \times Z \quad (14)$$

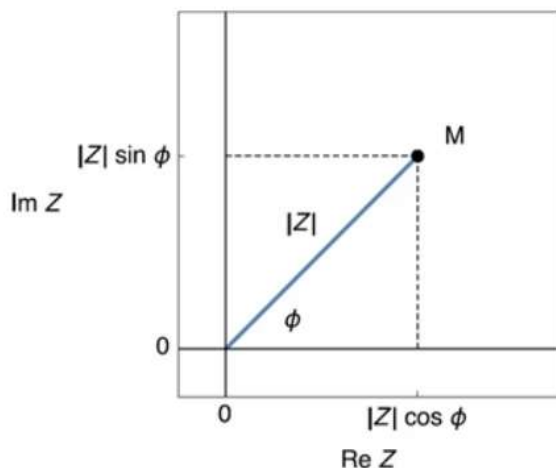
gdje je E potencijal, I struja te Z impedancija ekvivalentna otporu.

Elementi ekvivalentnog strujnog kruga su:

1. Otpornik - impedancija otpornika nema imaginarne komponente
2. Kondenzator - impedancija kondenzatora nema realne komponente
3. Zavojnica

Izvođenjem impedancijske jednadžbe predočuje se ekvivalentni električni krug.⁴³ Jednostavnije je kada se prvobitno naprave mjerenja na ispitivanom krugu, a potom se provodi analiza koja rezultira prikazom. Kako bi se odredio ekvivalentni električni krug koji najbolje opisuje ponašanje elektrokemijskog sustava, impedancija se mora izmjeriti preko širokog spektra frekvencija. Ako je polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja poznat, može se izračunom doći do brzine odvijanja elektrokemijske reakcije.

Nakon završetka eksperimenta, prikupljeni podatci na svakoj izmjerenoj frekvenciji imaju komponente: realnog i imaginarnog potencijala, kao i realne i imaginarne komponente struje. Iz tih sirovih podataka moguće je doći do faznog kuta i ukupne impedancije.⁴²

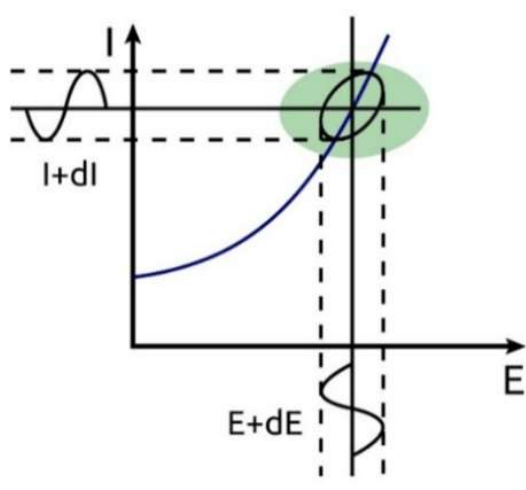


Slika 3.7. Slika kompleksnog broja u kompleksnoj ravnini

Impedancija cijelog sustava može se dobiti iz jednadžbe 15 :

$$Z = E/I = Z_0 \exp(j\Phi) = Z_0 (\cos \Phi + j \sin \Phi) \quad (15)$$

gdje je Φ fazni pomak između E i I , Z_0 veličina impedancije. Ako se upotrijebljeni sinusoidni signal iscrta na x-osi, a signal sinusoidnog odziva na y-osi, rezultat je "Lissajousov dijagram" (slika 3.8.).



Slika 3.8. Lissajousov dijagram⁴⁷

Impedancija je karakterizirana realnom i imaginarnom komponentom. Prikaz ovisnosti imaginarne komponente impedancije o realnoj komponenti impedancije naziva se Nyquistov dijagram. Svaka točka na Nyquistovom dijagramu je vrijednost impedancije na frekvencijskoj točki, dok je imaginarna impedancija negativna. Na Nyquistovom dijagramu impedancija se može prikazati kao vektor duljine $|Z|$, a kut između vektora duljine i x-osi naziva se fazni kut. Drugi način za prikazivanje rezultata EIS-a je korištenje Bodeova dijagrama, koji se često daje usporedno s Nyquistovim dijagramom. Bodeov dijagram sastoji se od dva odvojena logaritamska dijagrama: ovisnost ukupne impedancije o frekvenciji i ovisnost faznog kuta o frekvenciji. Otpor otopine (R_{el}), otpor prijenosa naboja (R_{ct}) i Warburgova impedancija (W) prikupljaju se i prikazuju u Nyquistovim dijagramima.⁴⁸

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su na frekvencijama raspona od 500 kHz do 5 mHz uz početni potencijal od -1,069 V tj. prenapon $\eta = 0$ V uz pomake od po -50 mV do konačnog prenapona od -400 mV. Tokom snimanja impedancijskih mjerenja radna elektroda bila je polarizirana konstantnim katodnim potencijalom sa sinusoidnom pobudom potencijala od ± 5 mV.

Mjerenja metodom cikličke voltametrije provedena su u rasponu potencijala -1,4 V do 0,8 V i natrag do -1,4 V uz brzinu promjene potencijala od 10 mV s^{-1} . Kod linearne polarizacije ispitivanje je provedeno u području od -1,510 V do -1,067 V uz brzinu promjene potencijala od 1 mV s^{-1} .

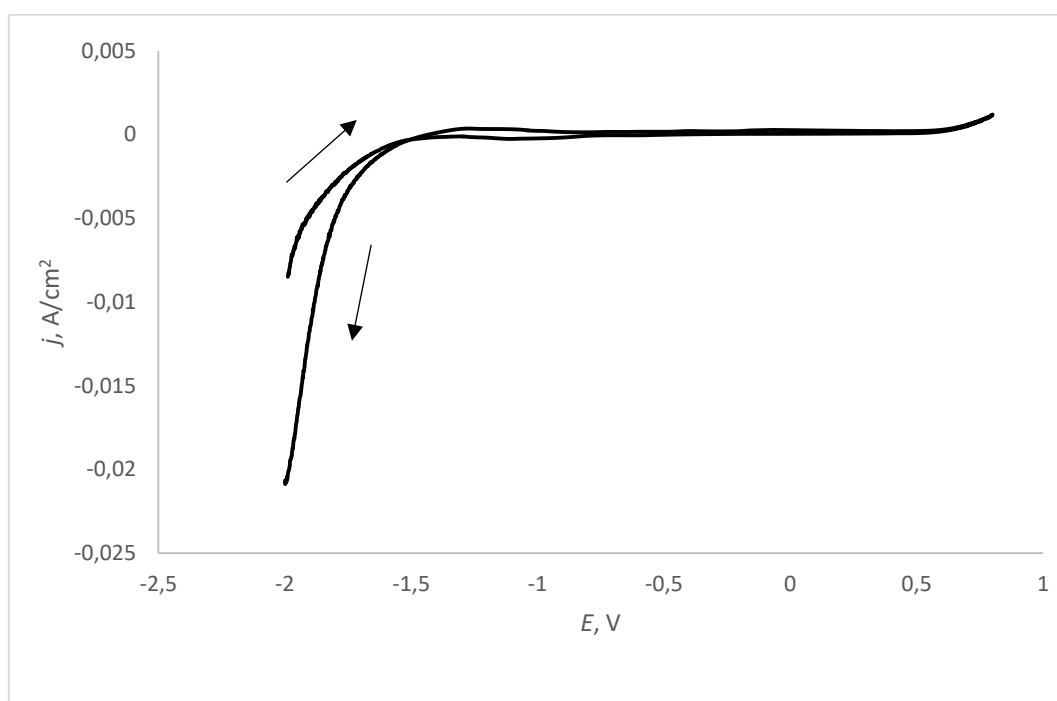
Kod cikličke voltametrije i linearne polarizacije za mjerenje je se koristila računalno upravljana aparatura sačinjena od potencijostata/galvanostata, elektrokemijskog reaktora i osobnog računala. Kod EIS-a, uz nabrojane dijelove aparature, korišten je i analizator frekvencijskog odaziva. Mjerenja cikličke voltametrije i linearne polarizacije izvedena su na uređaju *Solatron analytical*, SI 1287 *Electrochemical interface*, a podaci se prikazuju i obrađuju u sustavu CorrView[®] i CorrPlot[®]. Impedancijska mjerenja su izvedena na uređaju *Solatron analytical*, SI 1260, *Impedance/gain-phase analyzer* u kombinaciji s aparatom za mjerenje cikličke voltametrije i linearne polarizacije, a podaci se prikazuju i obrađuju u programu ZPlot[®] i Zview[®].

4. REZULTATI I RASPRAVA

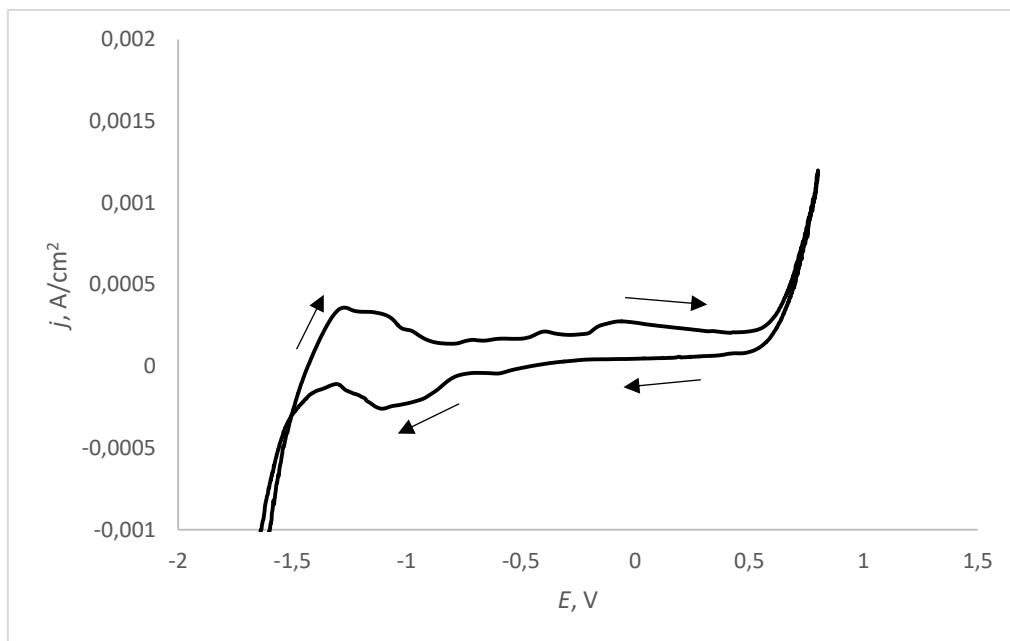
Cilj ovog rada je istražiti mogućnost uporabe cirkonija kao materijala za reakciju razvijanja vodika odnosno njegova elektrokemijska svojstva kao čistog elektrolizatora u iznimno lužnatoj otopini NaOH (pH = 14).

4.1. Ciklička voltametrija

Ciklički voltamogram Zr elektrode snimljen je u 1 mol dm^{-3} otopini NaOH za Zr u širokom području potencijala uz brzinu promjene potencijala od 10 mV s^{-1} . Tijekom polarizacije obuhvaćeno je katodno područje (RRV) i anodno područje (razvijanje kisika).



Slika 4.1. Ciklički voltamogram Zr elektrode u 1 mol dm^{-3} otopini NaOH uz brzinu promjene potencijala od 10 mV s^{-1}



Slika 4.2. Uvećani prikaz cikličkog voltamograma sa slike 4.1.

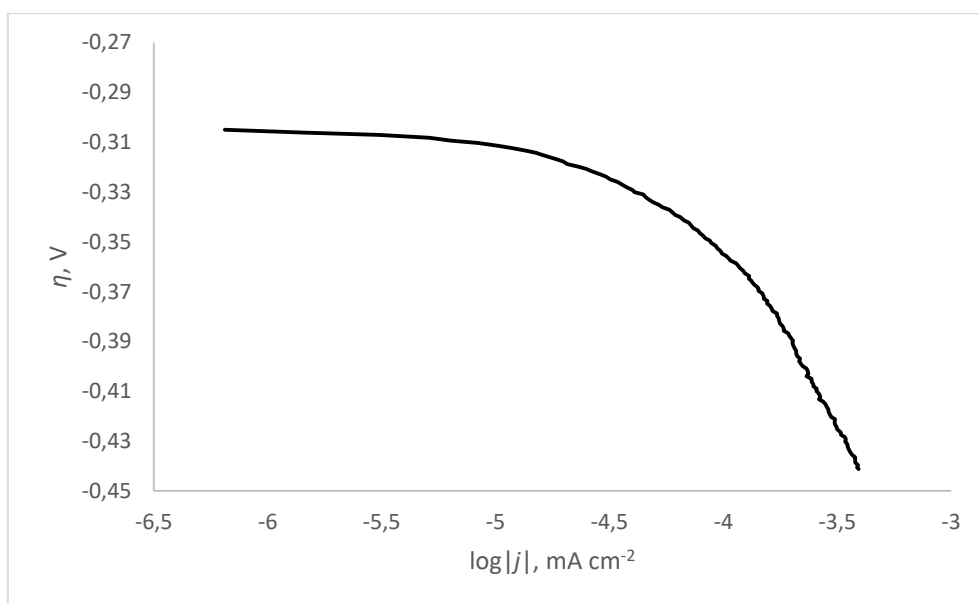
Na cikličkom voltamogramu na slici 4.1. u području snimanja, prevladava katodna struja koja je po apsolutnim iznosima značajno veća od anodne struje u ovom rasponu potencijala. U području od -2 V do -1,5 V dominira RRV zbog visoke vrijednosti katodne struje. Na slici 4.2. primjećuju se dva izražena anodna strujna vrha između -1,5 V i -1 V, te oko 0 V, što može ukazati na aktivne procese na površini elektrode, kao što su formiranja oksidnog sloja ili prijelaz između različitih oksidnih stanja. Promjene tijekom polarizacije od -1 V do 0,5 V ukazuju kako dolazi do transformacije oksida. Nagli porast anodne struje nakon potencijala od $\pm 0,5$ V ukazuje na reakciju razvijanja kisika i podebljanje oksida na cirkoniju. Područje prije struje katodnog pika ukazuje na proces redukcije, dok se kod potencijala manjih od -1,5 V indicira na proces razvijanja vodika.

U istraživanju Sigwadi-a i suradnika⁴⁹ kod cikličke voltametrije za ZrO_2 u otopini KCl pri brzini promjene potencijala od 10 mV s^{-1} ciklički voltamogram snimljen je u području potencijala od -0,15 V do 0,55 V i povratnog vraćanja do -0,15 V. Vrijednosti struje u tom radu nalaze se između 0 A i $-2,0 \times 10^{-5}$ A, te nema značajnih anodnih ni katodnih vrhova. Za cirkonij, kod raspona potencijala od -0,15 V do 0,55 V krivulje u voltamogramu sličnog su izgleda. Jedino odstupanje, odnosno pojavu vrha uočava se kod anodne struje. U ovom radu raspon struja u spomenutom području se kreće od oko $0,0003 \text{ A cm}^{-2}$ do 0 A cm^{-2} .

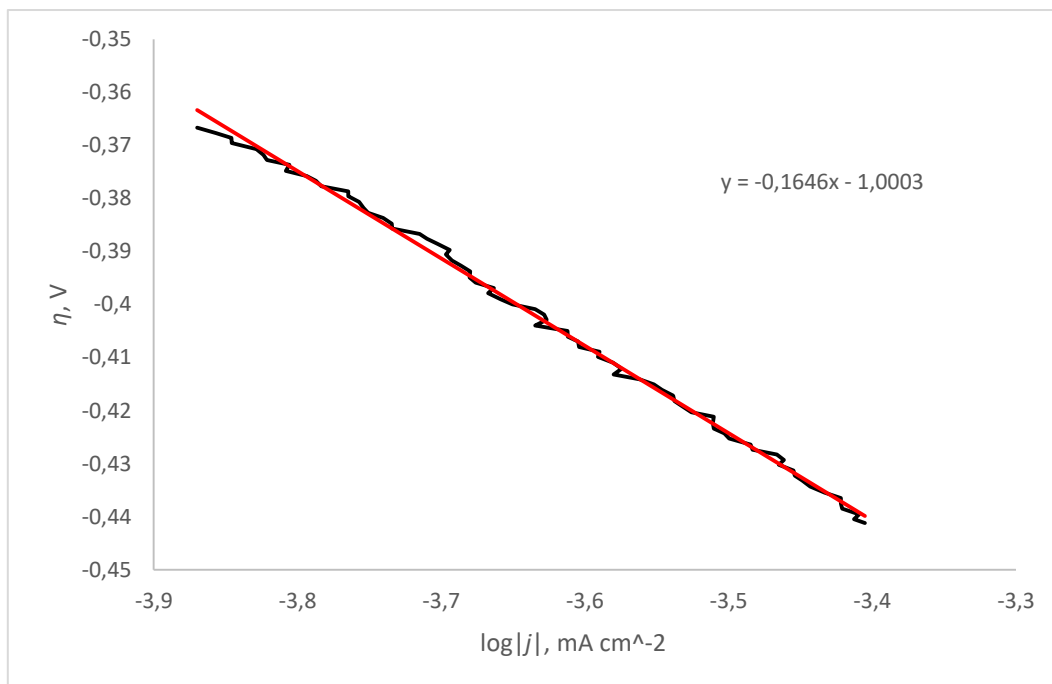
4.2. Linearna polarizacija

Na slici 4.3. prikazana je polarizacijska krivulja za katodno područje reakcije razvijanja vodika na cirkoniju. Polarizacijska krivulja za cirkonij snimljena je pri brzini promjene potencijala od 1 mV s^{-1} u rasponu od ravnotežnog potencijala za reakciju razvijanja vodika u 1 mol dm^{-3} otopini NaOH, $E_r = -1,069 \text{ V}$, pa sve do prenapona od -400 mV tj. potencijala $-1,469 \text{ V}$.

Za dobivanje osnovnih kinetičkih podataka koristi se Tafelova polulogaritamska ovisnost, $\eta = f(\log j)$, u području potencijala blizu onog ravnotežnog određene su elektrokemijske reakcije dobivenog mjerenjem struje u ovisnosti o potencijalu koji se sporo mijenja tokom vremena. Slika 4.3. prikazuje graf ovisnosti prenapona o logaritmu gustoće struje pomoću kojih se provodi Tafelova ekstrapolacija iz linearnih vrijednosti krivulje koje su dobivene analizom podataka (slika 4.4). Pomoću analize linearnih dijelova polarizacijske krivulje sa slike 4.3. preko Tafelovih jednadžbi 8 i 9 dobiveni su kinetički parametri: Tafelov nagib, b_k , i gustoća struje izmjene, j_0 .



Slika 4.3. Polarizacijska krivulja ovisnosti prenapona [V] o logaritmu gustoće struje [A cm^{-2}] za Zr elektrodu u 1 mol dm^{-3} otopini NaOH u katodnom području s promjenom brzine potencijala od 1 mV s^{-1}



Slika 4.4. Polarizacijska krivulja ovisnosti prenapona [V] o logaritmu gustoće struje [A cm^{-2}] za Zr elektrodu u 1 mol dm^{-3} otopini NaOH u katodnom području s promjenom brzine potencijala od 1 mV s^{-1} za izračun Tafelovog nagiba i j_0

Dobivene vrijednosti kinetičkih parametara za cirkonij su za Tafelov nagib $b_k = 0,165 \text{ V}$, a za gustoću strujne izmjene $j_0 = 8,4 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$. Kinetički parametri za reakciju razvijanja vodika dobiveni u radu Jukića A.⁵⁰ kod cirkonija u 1 mol dm^{-3} NaOH na 294 K su: za Tafelov nagib iznosi $b_k = 0,667 \text{ V}$, a za gustoću struje izmjene $j_0 = 4,07 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$. Kada vrijednosti Tafelovog nagiba bivaju veće od $2.4 \cdot 2RT/F = 118 \text{ mV}$, ukazuje se na prisutnost oksida na površini metala, čime visoka vrijednost Tafelovog nagiba od $0,667 \text{ V}$ za Zr elektrodu pokazuje na prisustvo oksidnog sloja.

Može se pretpostaviti kako je η_f , pad potencijala kroz oksidacijski sloj određene debljine i svojstava, funkcija ukupno primijenjenog prenapona:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \log j} = \frac{2.3RT}{\alpha zF(1 - \partial \eta_f / \partial \eta)} \equiv \text{Tafelov nagib} \quad (16)$$

gdje je η ukupni metal/oksid/otopina prenapon, j gustoća struje, R opća plinska konstanta, T apsolutna temperatura, α koeficijent prijelaza, z nabojni broj izbijajućeg elektrona, η_f dio od η koji djeluje kroz oksidni film. Kada ne postoji oksidni sloj i kod vrijednosti od $\alpha = 0,5$ i $z = 1$, Tafelov nagib morao bi iznositi 118 mV kod sobne temperature. Uzimajući vrijednost Tafelovog nagiba, $b_k = 0,165 \text{ V}$ određenu ovom radu i korištenjem formule 16. dobiva se kako je $\eta_f = 0.53 \eta$ za Zr, dok u radu Jukića A.⁵⁰ taj odnos jest $\eta_f = 0.82 \eta$.

Zbog tako niske vrijednosti gustoće struje odmah može se pretpostaviti izuzetno sporu reakciju u elektrokemijskom procesu. Ovako niska gustoća struje može imati nekoliko implikacija⁵¹:

- Pasivni sloj: cirkonij, u alkalnim sredinama kao što je NaOH (pH = 14), formira stabilan i otporan pasivni sloj cirkonijeva dioksida (ZrO_2). Pasivni sloj drastično smanjuje brzinu elektrokemijskih reakcija, čime dolazi do niskih gustoća struje.
- Otpornost korozije: gustoća struje niskog reda veličine može ukazivati na cirkonijevu visoku otpornost na koroziju, jer niska gustoća struje često ukazuje na to da se vrlo malo materijala otapa ili reducira.
- Kinetička ograničenja: niska struja može značiti da je proces kontroliran kinetičkim barijerama, tj. reakcije na površini su spore zbog niskih brzina prijenosa elektrona.

Kod umjereno kiselih, alkalnih i neutralnih otopina cirkonij bi se trebao prekriti filmom oksida.⁵¹ Kako je gustoća struje reda veličine $10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$, a Tafelov nagib je veći od 118 mV to ukazuje na prisutnost cirkonijeva dioksida (ZrO_2). S nižom gustoćom struje izmjene, reakcija zahtijeva veći prenapon kako bi se dostigla određena brzina reakcije, tj. kako bi se postigla određena proizvodnja vodika. Gustoća struje izmjene za Pt je reda veličine 10^{-2} A/cm^2 , dok je za živu Hg 10^{-13} A/cm^2 .⁵² Podatci ukazuju kako je reakcija razvijanja vodika na cirkoniju usporena za razliku od razvijanja vodika na platini, zbog reda veličine gustoće struje, ali i zbog Tafelovog nagiba koji ukazuje na prisutnost oksidnog sloja. Te vrijednosti ujedno ukazuju kako je razvijanje vodika pod kontrolom Volmer-Tafelovog mehanizma gdje Volmerov korak određuje brzinu reakcije.

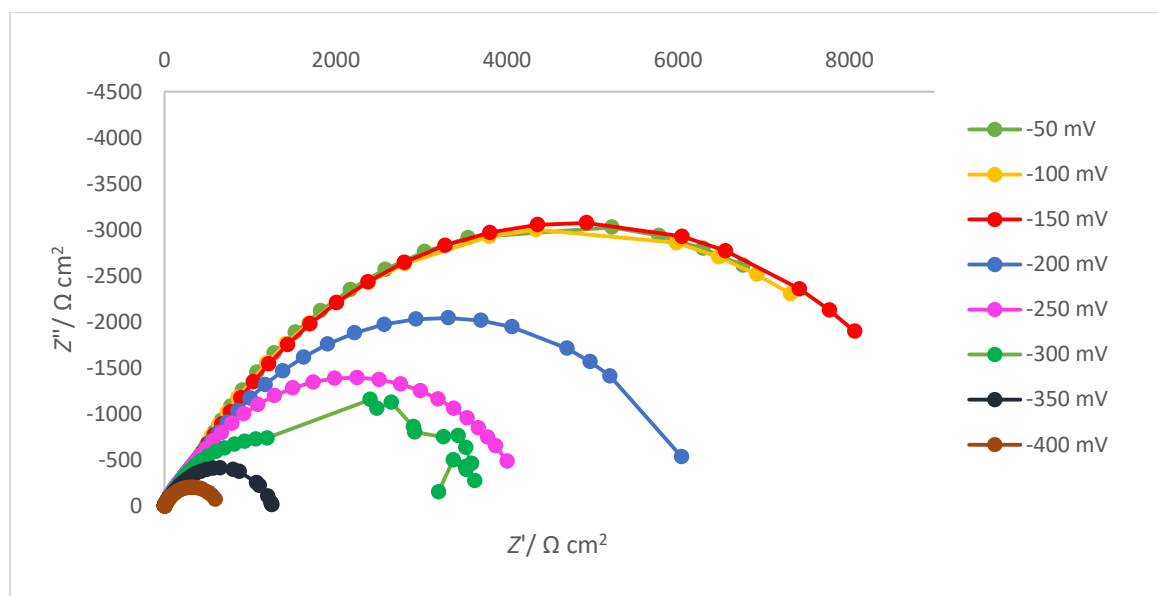
4.3.Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Impedancijski spektri snimani su u rasponu frekvencije od 500 kHz do 5 mHz uz katodnu polarizaciju radne elektrode sa sinusoidnom pobudom potencijala od $\pm 5 \text{ mV}$ od potencijala -1,069 V do -1,469 V za reakciju razvijanja vodika u 1 mol dm^{-3} otopini NaOH. Prije početka mjerenja elektroda je stabilizirana na potencijalu otvorenog kruga u trajanju od 10 minuta. Zbog sukcesivnosti mjerenja tokom promjene prenapona, između svakog smanjenja prenapona provedena je stabilizacija na potencijalu otvorenog kruga u trajanju oko 3 minute. Impedancijski spektri prikazani na slikama 4.5. i 4.6. prikazuju ovisnost imaginarne komponente impedancije o realnoj komponenti impedanciji, Nyquistov prikaz. Slike 4.7. i

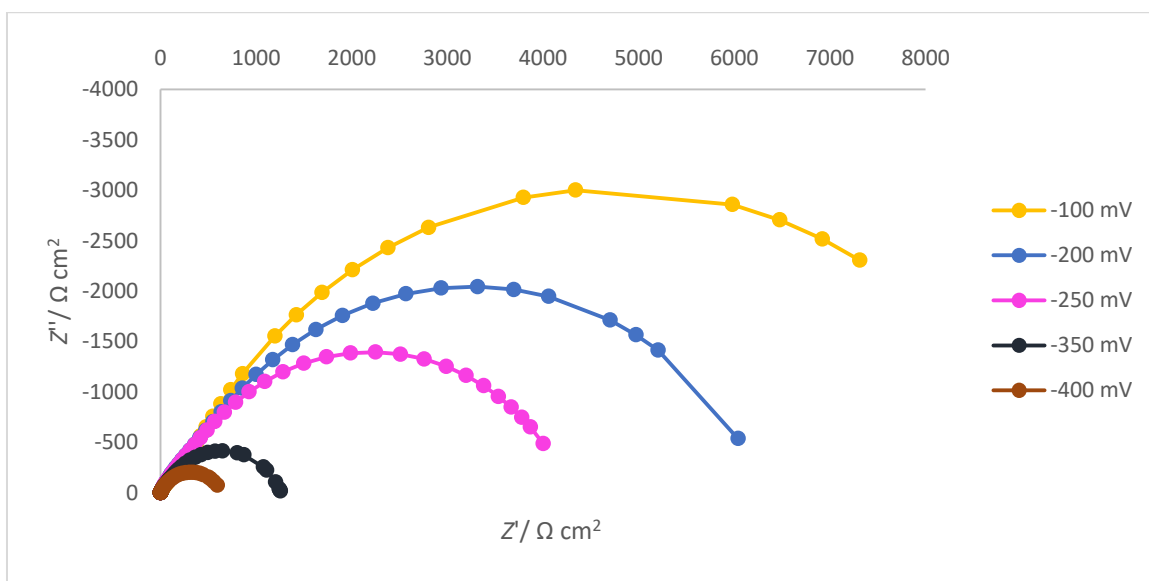
4.8. prikazuju ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti ukupne impedancije, $\log |Z|$, i faznog kuta, θ , o logaritmu frekvencije izmjenične strujne pobude, $\log f$, odnosno Bodeove prikaze.

Kod Nyquistovog prikaza, krivulje imaju specifično polukružni oblik koji ukazuje na otpor prijenosu naboja i kapacitet na površini elektrode izazvan dvoslojem. Promjer, odnosno veličina polukrugova se smanjuje kako prenapon postaje negativniji čime se upućuje na promjene kod otpora. Krivulje kod Nyquistovog prikaza nisu pravilnog polukružnog oblika čime se indicira na odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja.

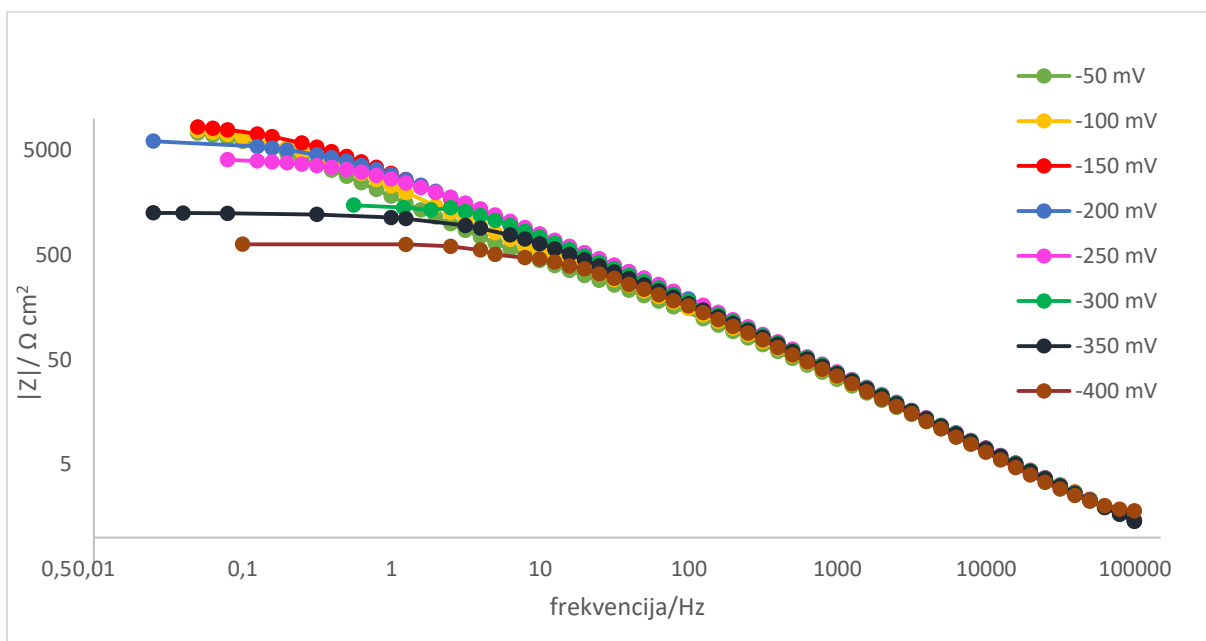
Kod Bodeovog prikaza vidi se kako početni otpor ima male vrijednosti odnosno pri visokim frekvencijama prisutan je isključivo otpor elektrolita, R_{el} , dok kod niskih frekvencija na ukupan otpor najveći doprinos ima upravo otpor prijenosu naboja, R_{ct} . Sa smanjenjem potencijala pri niskim vrijednostima frekvencije uočavamo kako vrijednost ukupne impedancije, $|Z|$, sve više pada. Kod impedancijskih spektara za prenapone od -50 mV do -200 mV vrijednosti apsolutne impedancije se kreće oko $5000 \Omega \text{ cm}^2$, dok kod prenapona od -400 mV ona pada na skoro $500 \Omega \text{ cm}^2$, odnosno smanjila se je za deset puta što je prikazano na slici 4.7. Uočava se na slici 4.8. kako kod negativnijih prenapona nisu više vidljiva dva vrha (potencijalna polukrugova) već samo jedan te kod malih vrijednosti frekvencije fazni kut, θ , želi postići vrijednost od 0. Kod nekih prenapona tokom mjerenja dobiveni podatci znatno su odskakali od onih predviđenih te su zbog toga zanemareni te je time došlo do manjeg raspona podataka kod nekih mjerenja, npr. kao kod prenapona $\eta = -300 \text{ mV}$.



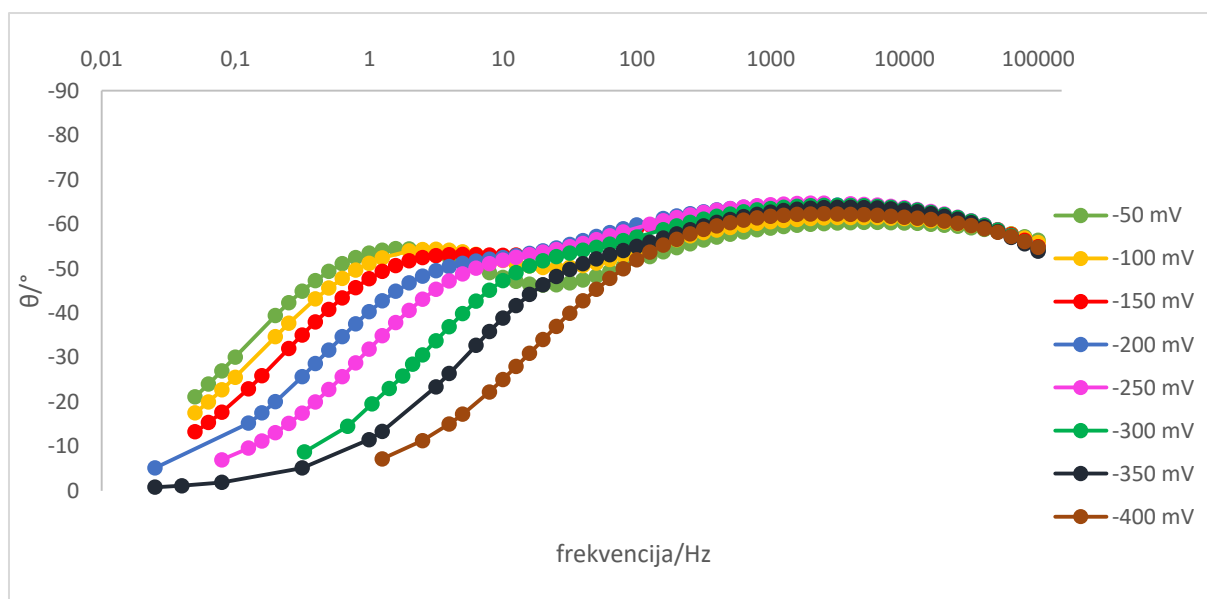
Slika 4.5. Nyquistov prikaz impedancijskih spektara Zr elektrode u 1 mol dm^{-3} otopini NaOH pri naznačenim prenaponima za reakciju razvijanja vodika



Slika 4.6. Nyquistov prikaz impedancijskih spektara Zr elektrode u 1 mol dm⁻³ otopini NaOH pri naznačenim prenaponima za reakciju razvijanja vodika



Slika 4.7. Bodeov prikaz impedancijskih spektara Zr elektrode u 1 mol dm⁻³ otopini NaOH pri naznačenim prenaponima za reakciju razvijanja vodika



Slika 4.8. Prikaz ovisnosti faznog kuta o frekvenciji kod Zr elektrode u 1 mol dm⁻³ otopini NaOH pri naznačenim prenaponima za reakciju razvijanja vodika

Rezultati EIS mjerenja (impedancijski spektri) analizirani su koristeći pristup odabira prikladnog modela električnog kruga, tzv. električnog ekvivalentnog kruga (EEK) za kojeg se odabiru se elementi električnog kruga koji odgovaraju fizikalnim procesima u ispitivanom sustavu. Modeliranje spektara provedeno je kompleksnom nelinearnom metodom najmanjih kvadrata (CNLS algoritam).⁵³ Mjera podudaranja podataka dobivenih modeliranjem i eksperimentalnih podataka izražena je u obliku Hi-kvadrat vrijednosti (χ^2) i greškama po parametrima elemenata EEK.⁵⁴ Tijekom modeliranja podataka pomoću računalnog programa ZView najbolju matematičku usklađenost i podudarnost modela s eksperimentalnim podacima pokazalo je modeliranje podataka koristeći EEK koji sadrži pet elemenata (prikazan na slici 4.9.).

Da bi elementi koji se koristi u modelu bili prikladni, trebaju imati osnovu u fizičkoj elektrokemiji sustava. Na primjer, većina modela sadrži otpornik koji modelira otpor otopine ćelije. Polukrug je karakterističan za jednu "vremensku konstantu". Tablica 4.1. navodi uobičajene elemente kruga, jednadžbu za njihov odnos struje i napona i njihovu impedanciju.

Tablica 4.1. Uobičajeni električni elementi^{42, 43, 44}

Komponente	Struja u odnosu na napon	Impedancija
Otpornik	$E = IR$	$Z = R$
Zavojnica	$E = L \, di/dt$	$Z = j\omega L$
Kondenzator	$I = C \, dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Vrlo malo elektrokemijskih sustava može se modelirati pomoću jednog elementa ekvivalentnog kruga. Umjesto toga, EIS modeli obično se sastoje od niza elemenata u mreži. Javlja se serijske i paralelne kombinacije elemenata. Grafički prikazi elektrokemijske impedancije često sadržavaju nekoliko polukrugova. Često je vidljiv samo dio polukruga.⁵⁵

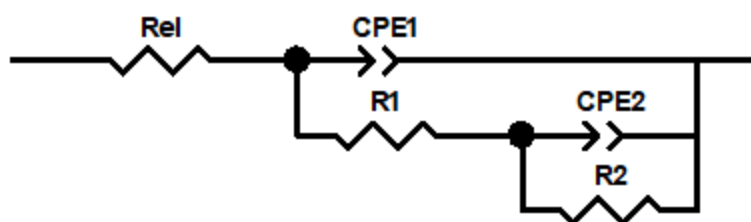
Proučavani sustav predstavlja složeniji sustav u kojem postoji međusobno više povezanih procesa koji su opisani pomoću EEK-a s dvije vremenske konstante.

U korištenom EEK zbog uočenog neidealnog kapacitivnog ponašanja zbog hrapavosti površine, poroznosti, nehomogenosti ili nekih drugih nepravilnosti za modeliranje je umjesto klasičnog kondenzatora (element C) korišten konstantno fazni element (CPE). Impedancija CPE iznosi:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (17)$$

gdje je Q frekvencijski neovisna konstanta, ω je kutna frekvencija i j je imaginarni broj. Q i n su empirijske konstante dobivene pomoću modeliranja podataka. One su pokazatelji odstupanja od idealnog ponašanja zbog nehomogenosti na površini i elektroaktivnih vrsta unutar otopine. Ako je $n = 1$, tada se CPE ponaša kao kondenzator, za $n = 0$ kao otpornik, a za $n = -1$ kao zavojnica.^{42, 43, 44}

U korištenom EEK otpor elektrolita dobivene je iz otpornika oznake R_{el} koji je serijski vezan s paralelno spojenim otpornikom R_1 , koji predstavlja otpor prijelazu naboja kod reakcije razvijanja vodika, i element CPE1 koji predstavlja kapacitet dvosloja. Paralelno spojeni otpornik R_2 i element CPE2 su povezani s difuzijskim procesima (procesima adsorpcije vodika).



Slika 4.9. Prikaz električnog ekvivalentnog kruga (EEK) korištenog za modeliranje podataka

Vrijednosti kapaciteta dobivene su korištenjem Bruggove jednadžbe⁵⁶:

$$C = Q^{1/n} [R_{el}^{-1} + R_{ct}^{-1}]^{(n-1)/n} \quad (18)$$

gdje je C kapacitet dvosloja, R_{el} je otpor elektrolita i R je otpor pripadajuće vremenske konstante. Jednadžbu je moguće koristiti za vrijednosti n od 0,8 do 1.

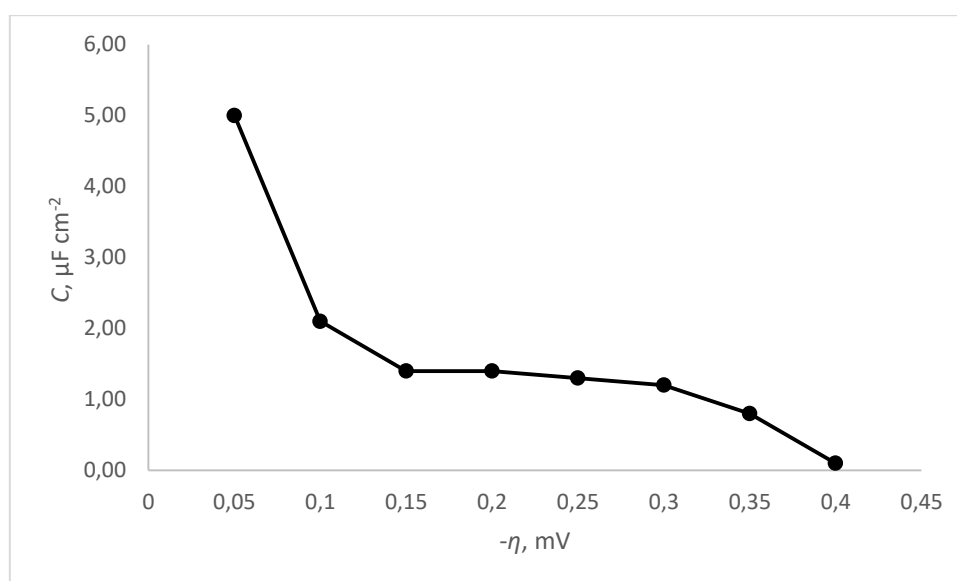
Impedancijski parametri dobiveni modeliranjem impedancijskih spektara za Zr elektrodu nalaze se u tablici 4.2. a preko jednadžbe 18. dobivene su vrijednosti kapaciteta koje se nalaze u tablici 4.3.

Tablica 4.2. Impedancijski parametri Zr elektrode za EIS spektre snimljene u 1 mol dm⁻³ NaOH pri naznačenim prenaponima (vrijednosti elemenata EEK dobiveni su analizom impedancijskih spektara sa slike 4.5.)

η / mV	R_{el} / Ω cm ²	$Q_1/ 10^{-5} s^n$ $\Omega^{-1} cm^{-2}$	n_1	R_1/ Ω cm ²	$Q_2/ 10^{-5} s^n$ $\Omega^{-1} cm^{-2}$	n_2	R_2/ Ω cm ²	Hi- kvadrat/ 10 ⁻³
-50	0,16	7,26	0,689	609	6,48	0,817	8751	4,9
-100	0,21	6,14	0,703	700	4,63	0,788	8668	4,2
-150	0,29	4,68	0,726	1365	3,38	0,783	8103	4,5
-200	0,32	4,42	0,732	1474	3,26	0,784	4853	4,3
-250	0,33	4,08	0,738	1188	2,73	0,794	3090	4,6
-300	0,32	4,18	0,737	703	1,48	0,853	1395	4,1
-350	0,29	4,58	0,729	552	1,02	0,857	706	5,1
-400	0,27	5,12	0,721	191	0,09	0,875	450	4,5

Tablica 4.3. Izračunate vrijednosti kapaciteta C_2

η / mV	$R_{el}/ \Omega \text{ cm}^2$	$Q_2/ 10^{-5} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$	n_2	$R_2/ \Omega \text{ cm}^2$	$C/ \mu\text{F cm}^{-2}$
-50	0,16	6,48	0,817	8751	5,0
-100	0,21	4,63	0,788	8668	2,1
-150	0,29	3,38	0,783	8103	1,4
-200	0,32	3,26	0,784	4853	1,4
-250	0,33	2,73	0,794	3090	1,3
-300	0,32	1,48	0,853	1395	1,2
-350	0,29	1,02	0,857	706	0,8
-400	0,27	8,75	0,875	450	0,1



Slika 4.10. Ovisnost kapaciteta o prenaponu za reakciju razvijanja vodika na Zr elektrodi u 1 mol dm^{-3} otopini NaOH

Vrijednosti *Hi-kvadrata* (tablica 4.3.) kreću se oko reda veličine 10^{-3} , čime se ukazuje na dobru usklađenost modeliranih podataka s dobivenim eksperimentalnim podacima i potvrđuju na prikladnost korištenog EEK za opis proučavanog sustava.

Kako su vrijednosti potencijala sve negativnije vidljiv je porast otpora elektrolita kao i otpora prijenosa naboja, do prenapona od -200 mV. Vrijednosti ukupnog otpora sustava

svojim iznosima su u korelaciji sa promjerima polukrugova istih vrijednosti prenapona. Tako kod prenapona od -50 mV do -150 mV ukupni otpori imaju vrijednosti oko $9400 \Omega \text{ cm}^2$. S daljnjim padom vrijednosti prenapona, pada i vrijednost ukupnog otpora i to sve do $641 \Omega \text{ cm}^2$ kod prenapona od -400 mV. Iz dobivenih podataka je razvidno kako se brzina reakcije razvijanja vodika povećava s negativnijim prenaponima.

Vrijednost ukupnog kapaciteta površine cirkonija, C_2 , snižavanjem vrijednosti prenapona se smanjuje, što je prikazano na slici 4.10. i u tablici 4.3. Kapacitet C_2 povezan je sa CPE2 elementom niskofrekvencijske konstante koja je povezana s procesima adsorpcije vodika. Uočljivo je kako najveći pad kapaciteta biva kod malih prenapona (pad između prenapona $\eta = -50 \text{ mV}$ i $\eta = -100 \text{ mV}$), dok kod više negativnih prenapona, vrijednosti kapaciteta se sporije smanjuju, a negdje i ostaju iste što je uočljivo u tablici 4.3. Zbog pada kapaciteta sa porastom negativnosti prenapona, adsorbirani protoni se kraće zadržavaju na površini elektrode. Kapacitet dvosloja se također smanjuje jer promjene potencijala izazivaju zbijanje sloja i time smanjenje njegove debljine, što može ograničiti transport protona.

Hromadová i suradnici⁵⁷ u ispitivanju cirkonijeva uzorka Zr-5000 u elektrolitnoj otopini $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ borne kiseline i $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijevog tetraborata dekahidrata pri $\text{pH} = 7,33$ i prenaponu od oko $\eta = -400 \text{ mV}$ su dobili da u Nyquist-ovu prikazu imaginarna impedancija postiže minimum od oko $-20 \text{ k}\Omega$. Vrijednost otpora elektrolita iznosi $6\,526 \Omega$, a otpor prijenosu naboja $53\,445 \Omega$. U ovome radu kod $\text{pH} = 14$ i prenaponu od $\eta = -400 \text{ mV}$ imaginarna impedancija postiže minimum od oko -200Ω , a otpor elektrolita iznosi $0,27 \Omega \text{ cm}^{-2}$ (površina $A = 0,071 \text{ cm}^2$) dok otpor prijenosu naboja iznosi $450 \Omega \text{ cm}^2$. Uočava se kako razlika u vrijednostima pH utječe na vrijednosti otpora. Zbog značajno nižih otpora kod $\text{pH} = 14$, reakcija razvijanja vodika je pogodnije provoditi pri toj vrijednosti pH .

Tokom provedbe mjerenja EIS-a uočeno je razvijanje vodika, no ono nije bilo brzo niti znatne količine, već je bilo u obliku jednog većeg i nekoliko manjih mjehurića plina koji se nisu odvajali od površine metala.

5. ZAKLJUČAK

Provedeno je ispitivanje elektrokemijskih svojstava cirkonija za reakciju razvijanja vodika kod katodnih prenapona od -50 mV do -400 mV u otopini NaOH pri pH = 14. Za ispitivanje svojstava korištene su *in situ* metode: ciklička voltametrija (CV), linearna polarizacija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).

Kod podataka dobivenih cikličkom voltametrijom, uočeno je kako se na površini cirkonija tokom anodnih vrijednosti struje pojavljuje strujni vrh koji upućuje na početak procesa formiranja oksida, te kod istih vrijednosti potencijala, ali kod prolaska katodne struje, zapaža se strujni vrh koji indicira na razvijanje vodika.

Dobivene vrijednosti kinetičkih parametara pomoću Tafelove ekstrapolacije kod linearne polarizacije za cirkonij, iznose za Tafelov nagib $b_k = 0,165$ V, a za gustoću strujne izmjene $j_0 = 8,4 \times 10^{-7}$ A cm⁻².

Ti podatci ukazuju kako je reakcija razvijanja vodika na cirkoniju sporija od reakcije razvijanja vodika na platini te kako vrijednosti Tafelovog nagiba sugeriraju prisutnost oksidnog sloja. Ujedno, te vrijednosti impliciraju kako je razvijanje vodika pod kontrolom Volmer-Tafelovog mehanizma gdje je Volmerov korak spori stupanj.

Tokom provedbe istraživanja zapaženo je razvijanje vodika, no ono nije bilo intenzivno niti su to bile značajne količine, već se je zamijetila pojava jednog većeg i nekoliko manjih mjehurića koji se nisu odvajali od metalne površine elektrode.

Usporedbom istraživanja Hromadová i suradnika⁵⁷ zapaženo je kako vrijednost pH utječe znatno na vrijednosti otpora. Značajno niži otpori pojavljuju se kod pH = 14, za razliku od pH = 7,33 čime je bolje provoditi reakciju razvijanja vodika pri visokim vrijednostima pH.

Iz svega navedenog, može se zaključiti kako čisti cirkonij nije dobar materijal za reakciju razvijanja vodika, iako je prijelazni metal s dva nesparena elektrona u d-orbitali.

6. POPIS SIMBOLA

Popis fizikalnih veličina

b_k - Tafelov nagib, [V]

C - kapacitet dvosloja, [F cm⁻²]

E – potencijal, [V]

f – frekvencija, [Hz]

F - Faradayeva konstanta, $F = 96500$ C mol⁻¹

I – struja, [A]

j – gustoća struje, [A cm⁻²]

j_0 - gustoći struje izmjene, [A cm⁻²]

n – eksponent CPE

Q - frekvencijski neovisna konstanta, [sⁿ Ω⁻¹ cm⁻²]

R - opća plinska konstanta, $R = 8,314$ J K mol⁻¹

R_{ct} - otpor prijenosu naboja, [Ω cm²]

R_{el} - otpor otopine, [Ω cm²]

R_p - polarizacijski otpor, [Ω cm²]

T - apsolutna temperatura, [K]

W - Warburgova impedancija, [Ω cm²]

z - broj elektrona u reakciji

Z – impedancija, [Ω cm²]

Z_0 - veličina impedancije, [Ω cm²]

α - koeficijent prijelaza

η – *prenapon* [V]

η_f - pad potencijala [V]

θ - faznog kuta, [°]

ω - kutna frekvencija, [rad s⁻¹]

Popis kratica

AC – izmjenična struja

AE – alkalni elektrolizator

CPE – konstantno fazni element

CV – ciklička voltometrija

DC – istosmjerna struja

EEK – električni ekvivalentni krug

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

LPR – metoda određivanja otpora iz rezultata linearne polarizacije

PEM – elektrolizator s protonski propusnom membranom

R – otpornik

ROK – reakcija oslobodjenja kisika

RRV – reakcija razvijanja vodika

SOE – elektrolizator s krutim oksidom

SVE – standardna vodikova elektroda

ZKE – zasićena kalomel elektroda

7. LITERATURA

1. <https://www.iberdrola.com/sustainability/green-hydrogen> (datum pristupa: 15.08.2024.)
2. <https://www.accionacom.com/green-hydrogen/#2> (datum pristupa: 15.08.2024.)
3. <https://www.prysmian.com/en/insight/telecoms/green-hydrogen-what-is-it-pros-and-cons> (datum pristupa: 15.08.2024.)
6. Cardena, R., Cercado, B. i Buitron, G., Microbial Electrolysis Cell for Biohydrogen Production, Biohydrogen, Second Edition, (2019.), str 163
5. <http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/u111/index.html> (datum pristupa: 08.09.2024.)
6. Banoth, P., Kandula, C., i Kollu, P., Introduction to Electrocatalysts, Am. Chem. S., 2 (2022), str. 9 i 10
7. Maruševac, T., Proizvodnja vodika elektrolizom vode, Fakultet strojarstva i brodogradnje, str. 5
8. Kovač, A., Proizvodnja vodika elektrolizom vode pomoću Sunčeve energije i fotonaponskog modula, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2013., str. 51.-52.
9. Wang, T., Cao, X. i Jaio, L., PEM water electrolysis for hydrogen production: fundamentals, advances, and prospects, 2022., str. 3
10. <https://unacademy.com/content/jee/study-material/chemistry/electrocatalysts/> (datum pristupa: 15.08.2024.)
11. Junheng, X., Zhe, C., Electrochemical Engineering Lecture 03 Electrochemical Kinetics, FIU, str. 9
12. Macias, G., Understanding the Butler-Volmer Equation: Key to Electrode Kinetic in Electrochemistry, 03.02.2023.
13. Macias, G., The Tafel Equation: A guide to Electrochemical Kinetic, 17.02.2023.
14. Pavan, M., Raja V. i Barron A. R. , Tafel equation, [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.07%3A_Electrochemistry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.07%3A_Electrochemistry) (datum pristupa: 16.08.2024.)
15. Metikoš-Huković, M., Elektrokemija, interna skripta, str. 197-198.
16. Kemppainen, E., Dordandt, I., Bors, R., Xi, F., Schlattmann, R., Van de Krol, R., Calnan, S., Understanding the Hydrogen Evolution Reaction Kinetic of Electrodeposited Nickel-Molybdenum in Acidic, Near-Neutral, and Alkaline Conditions, Chem. Electro. C. 8 (2021), str. 196

17. Laursen, A. B., Varela, A. S., Dionigi, F., Fanchiu, H., Miller, C., Trinhhammer, O. L., Rossmeisl, J. i Dahl, S., Electrochemical Hydrogen Evolution: Sabatier's Principle and the Volcano Plot, *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, vol 89/izdanje 12 (2012), str. 1596
18. Quaino, P., Juarez, F., Santos, E. i Schmickler, W., Volcano plot sin hydrogen electrocatalysis – uses and abuses, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 5 (2014), str. 846-854
19. https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0167572923000122-gr2_lrg.jpg (datum pristupa: 01.09.2024.)
20. Gebrematiam, G. K., Jovanović, A: Z., Dobrota, A. S., Skorodumova, N. V. i Pašti, I. A., Hydrogen evolution volcano(es) – from acidic to neutral and alkaline solutions, *Catalysts* 12 (2022), 1541. str. 3 i 4
21. Zheng, Y., Jaio, Y., Qiao, S. i Vasileff, A., Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution: From Theory, Single Crystal Models, to Practical Electrocatalysts, *Angew Chem Int Ed Engl.* 57(26) (2018), str. 7569
22. <https://senzahydrogen.com/es/produccion-de-hidrogeno-a-partir-de-electrolisis/> (datum pristupa: 30.08.2024.)
23. Lamoureux, P. S., Singh, A. R. i Chan, K., PH Effects on Hydrogen Evolution and Oxidation over Pt(111): Insights from First Principles, *ACS Catal.*, 9 (2019), str. 6198
24. Eftekhari, A., Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 42, 16 (2017), str. 11053
25. <https://www.refractorymetal.org/the-discovery-of-zirconium/> (17.08.2024.)
26. <https://www.sciencephoto.com/media/460741/view/zirconium-atomic-structure> (17.08.2024.)
27. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zr/spojevi.html> (datum pristupa: 17.08.2024.)
28. Motta, A. T., Capolungo, L., Long-Qing, C., Cinbiz, M. N., Daymond, M. R., Koss, D. A., Lacroix, E., Pastore, G., Simon, P.-C. A., Tonks, M. R., Wirth, B. D. i Zikry, M. A., Hydrogen in zirconium alloy: A review, *J Nuc Mat*, 518 (2019), str. 440-460
29. Vlasov, A., Five interesting facts to know about Zirconium, IAEA Office of Public Information and Communication, 2023.
30. Michaelis., A., Valve metal, Si and Ceramic Oxide as Dielectric Films for Passive and Active Electronics Devices, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, 10 (2008), str. 1
31. <https://www.metel.nl/en/nieuws/properties-applications-zirconium/> (datum pristupa 17.08.2024.)

32. Anonymous, Reactor Grade Zirconium, Allegheny Technologies Incorporated, Pittsburgh, 2015., str. 1
33. <https://www.quora.com/What-is-the-chemical-importance-of-the-presence-d-orbital-in-an-atom>(datum pristupa: 03.09.20214.)
34. <https://unacademy.com/content/neet-ug/study-material/chemistry/a-detailed-understanding-on-catalytic-properties-of-d-block-elements/> (datum pristupa: 03.09.20214.)
35. Johnson, O., Complex role of d-electrons in catalysis by transition metals, Journal of the research institute for catalysis Hokkaido University, 28(3) (1980), str. 218 i 219
36. Petrović, Ž. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), str. 13
37. Bard, A. J. i Faulkner, L. R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (2nd ed.), John Wiley & Sons, Inc, New York, 2001., str. 228-239 i 618-622
38. Plieth, W., Electrochemistry for Materials Science, Elsevier, Amsterdam, Nizozemska, 2008., str. 169-180., 291-322.
39. Popov, B.N., Electrochemical Kinetics of Corrosion, u: B. N. Popov, Corrosion Engineering, Principles and Solved Problems, Elsevier, USA, 2015., str. 93–142., 181–207.
40. Brett, C.M.A., Oliveira Brett, A.M., Electrochemistry: Principles, Methods and Application, Oxford University Press, Oxford, 1994.
41. Piljac, I., Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print, Zagreb, 2010., str. 390-417.
42. A Orazem, M.E.; Tribollet, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy; John Wiley & Sons: New York, NY, SAD, 2008; str.. 233–265.,
43. B Orazem. M.E.; Tribollet, B., A tutorial on electrochemical impedance spectroscopy, Chem. Texts 6 (2020) 12.1-12.9.,
44. C Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, N., Orazem., M.E., Electrochemical impedance spectroscopy. Nat Rev Methods Primers 1 (2021) 41-1.-41.21.
46. Jukić A., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, FKIT, str. 4, 6, 11, 14, 18 i 19
47. Zhuo, Y., Investigation of nanostructured lithium-ion battery materials, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Njemačka, doktorska disertacija, 2021.
48. Hend, S. M., Rabeay, Y. A. H. i Ashok, M., Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications, Sensors 21 (2021), 6578
49. Sigwadi, R., Dhlamini, M., Mokrani, T. i Nemavhola, F., Preparation of a high surface area zirconium oxide for fuel cell application, Int J Mech Mater Eng, 14 (2019)
50. Jukić, A., Kinetika i mehanizam elektrokatalitičkog dobivanja vodika na nikal (kobalt) – cirkonijevim metalnim staklima, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2001., str. 58.

51. Chatterjee, S., Fujimoto, M. S., Canfield, N. L., Elmore, M. R., Olson, D. W., Buck, E. C., Conroy, M. A., Varga, T. i Senor, D. J., An electrochemical technique for controlled dissolution of zirconium based components of light water reactors, RSC Adv, 9 (2019), 1869-1881.
52. <https://faculty.kfupm.edu.sa/me/hussaini/corrosion%20engineering/02.05.05.htm> (datum pristupa: 30.08.2024.)
53. Boukamp, B. A., A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems, Solid State Ion., 20 (1986) 31-44
54. Katić, J., Petrić, V., Kraljić Roković, M., Skripta za kolegij Stručna praksa, FKIT, Zagreb, str. 37-38.
55. <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (datum pristupa: 21.08.2024.)
56. 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.]
57. Hromadova, M., Kocabova, J., Pospíšil, L., Cichin, S., Chab, V., Novak, M. i Macak, J., Hydrogen Evolution Reaction at Zirconium and Si-Modified Zirconium Electrodes. Electrochemistry at Fractal Interfaces, Bulgarian Chemical Communications, Volume 50 Specila Issue D, 2018., str. 77