



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

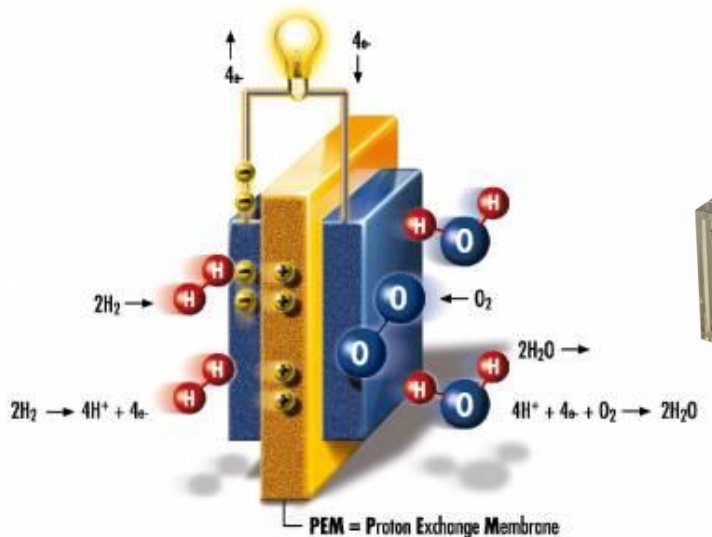
Diplomski studij

■ ELEKTRODNE REAKCIJE

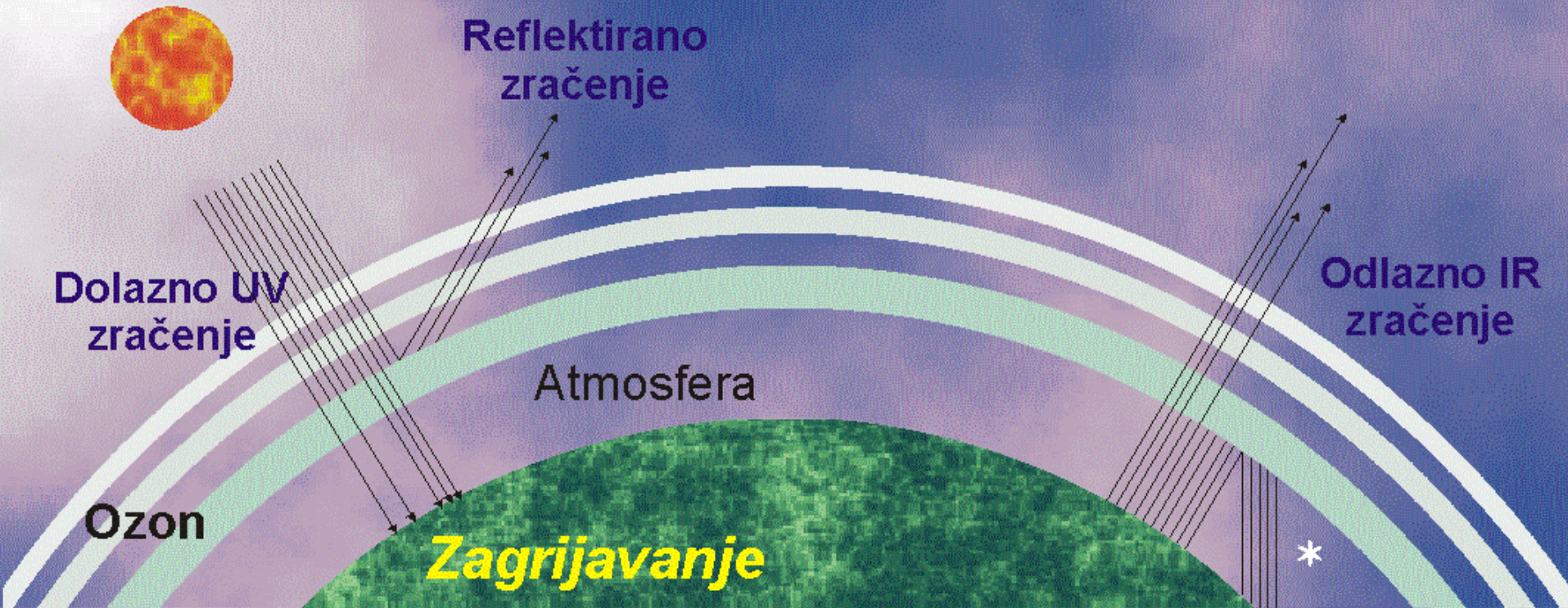
Kinetika i mehanizam elektrokatalitičkog dobivanja vodika na Zr-Ni(Co) metalnim staklima

Ante Jukić

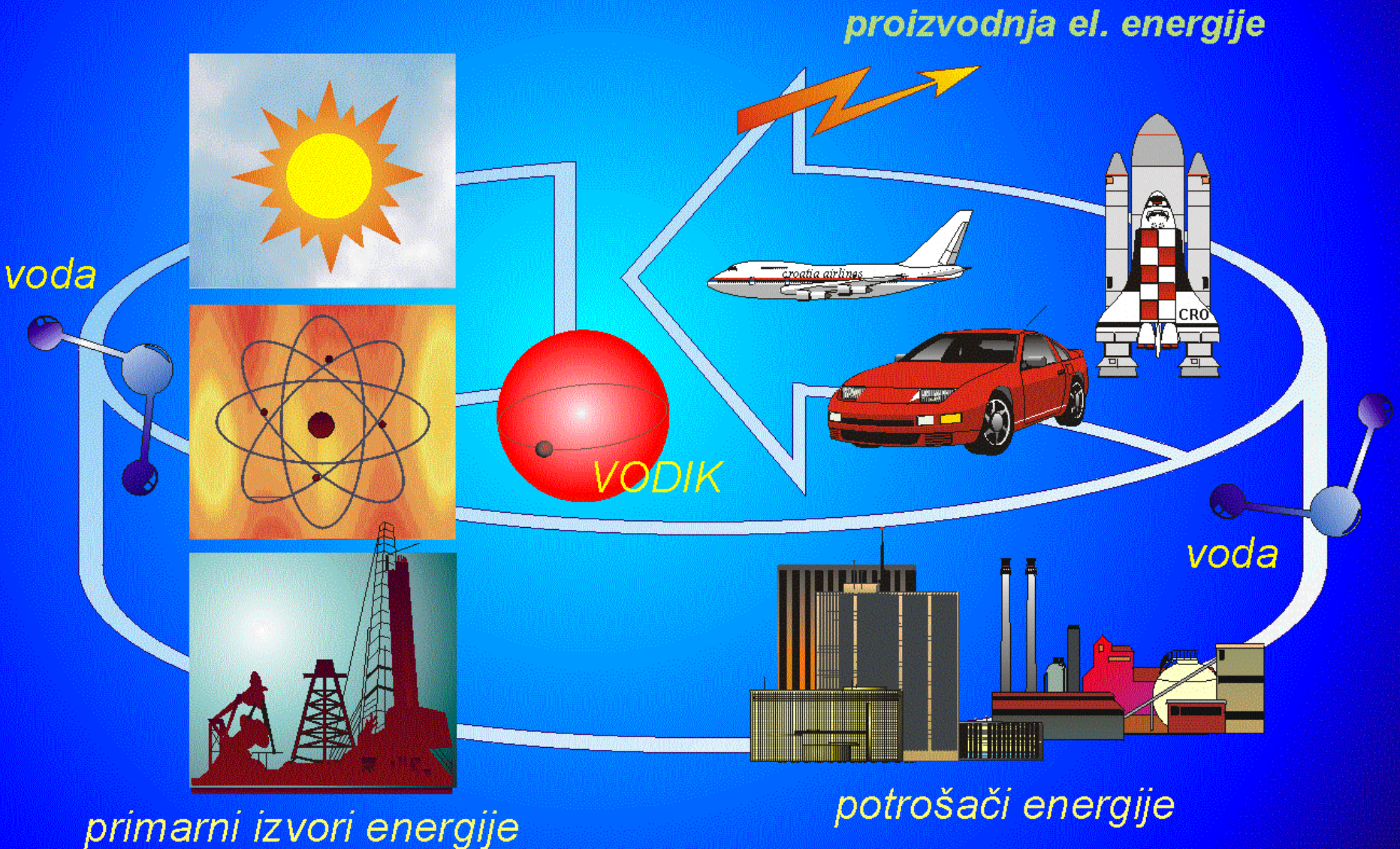
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / Savska cesta 16 / ajukic@fkit.hr



Efekt staklenika



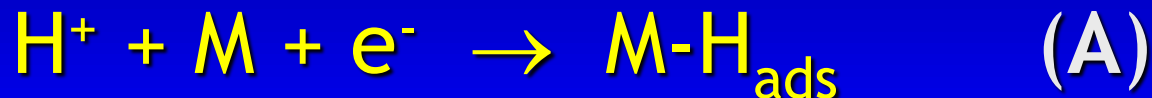
☞ Staklenički plinovi zadržavaju dio IR zračenja uzrokujući zagrijavanje Zemlje i donjih slojeva atmosfere



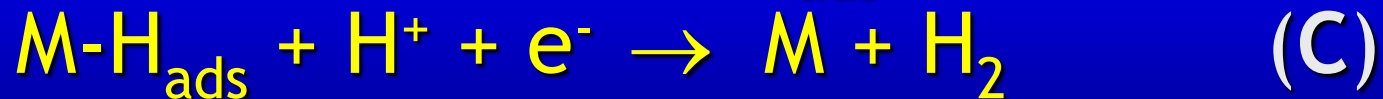
Vodik je **obnovljivo gorivo** - može se proizvesti iz vode, a rezultat njegove uporabe ponovno je voda; dobivanje vodika elektrolizom vode predstavlja **ekološki čistu** tehnologiju

Reakcija razvijanja vodika:

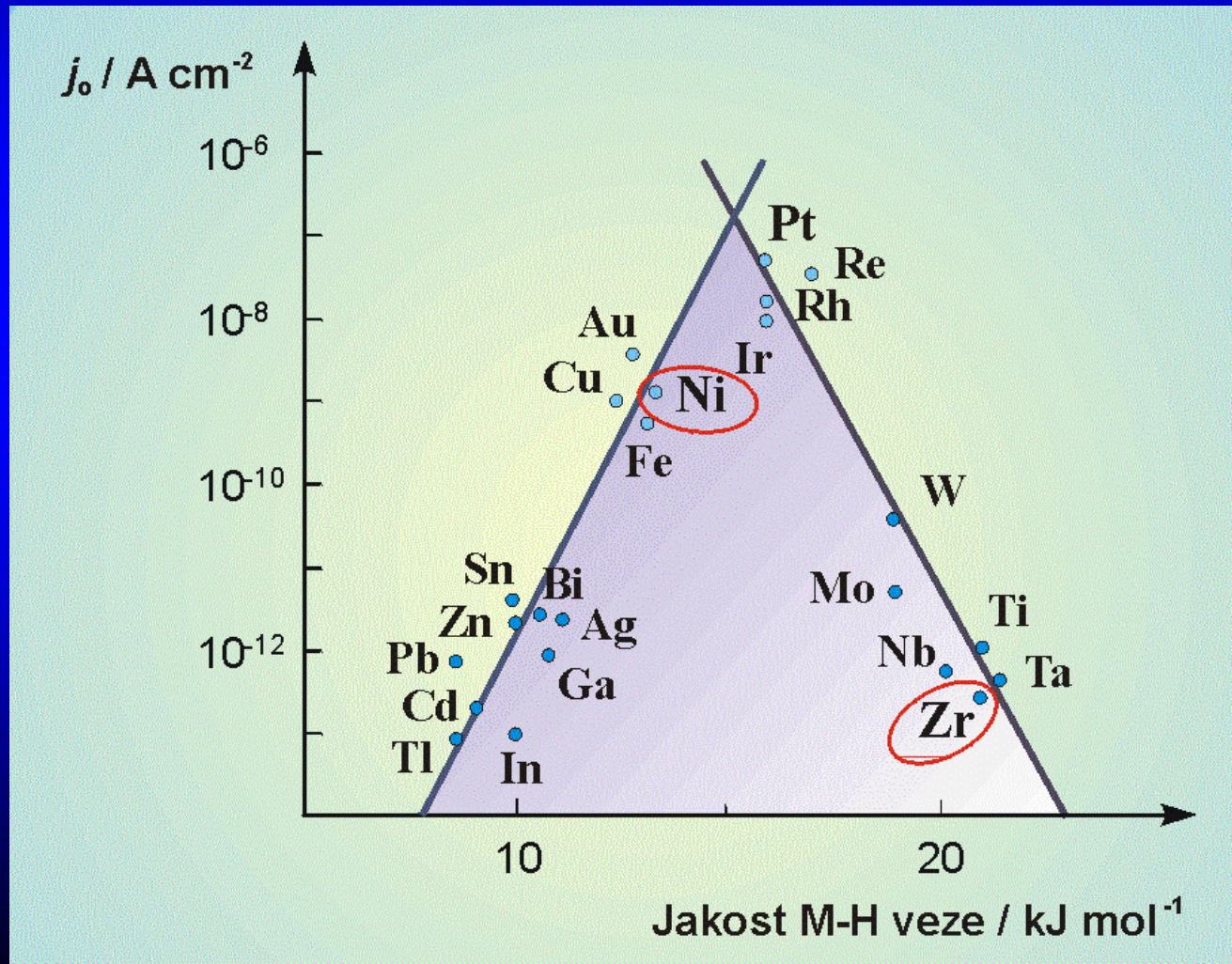
(I) Volmer - Tafelov mehanizam (katalitički)



(II) Volmer - Heyrovsky mehanizam
(elektrokemijski)



Budući da svaki od tri koraka u reakcijskom mehanizmu uključuje adsorpciju ili desorpciju vodika, **jakost veze** na kojoj se reakcija s vodikom odvija imat će najvažniju ulogu u određivanju mehanizma i kinetici reakcije razvijanja vodika, a time i **prenaponu** potrebnom za odvijanje r.r.v. željenom brzinom.



Istraživana su elektrokatalitička svojstva Zr-Ni(Co) metalnih stakala za reakciju razvijanja vodika u lužnatim otopinama, s ciljem:

- ▶ karakteriziranja njihove katalitičke aktivnosti i stabilnosti u 1 mol dm^{-3} NaOH, na sobnoj temperaturi
- ▶ razumijevanja utjecaja elektrodnog materijala na kinetiku i mehanizam reakcije razvijanja vodika

Dobiveni rezultati uspoređeni su s onima dobivenim za elektrode od čistih metalnih komponenti, Zr, Ni i Co

Elektrokataliza:

- proučavanje ovisnosti između svojstava materijala i brzine elektrodne reakcije
- uspostavljanje predvidljive osnove za dizajn i optimizaciju katalitičkog procesa

PROCESNI PROSTOR :

stacionarni tro-elektrodni reaktor

ELEKTRODE :

Radne elektrode

spektrografski čisti Zr, Ni i Co

amorfne slitine $Zr_{100-y}Ni_y$ ($y = 67,60$ i 33) i $Zr_{67}Co_{33}$

Referentna elektroda

zasićena kalomel elektroda, $E = 0,242$ V prema SVE

Protuelektroda

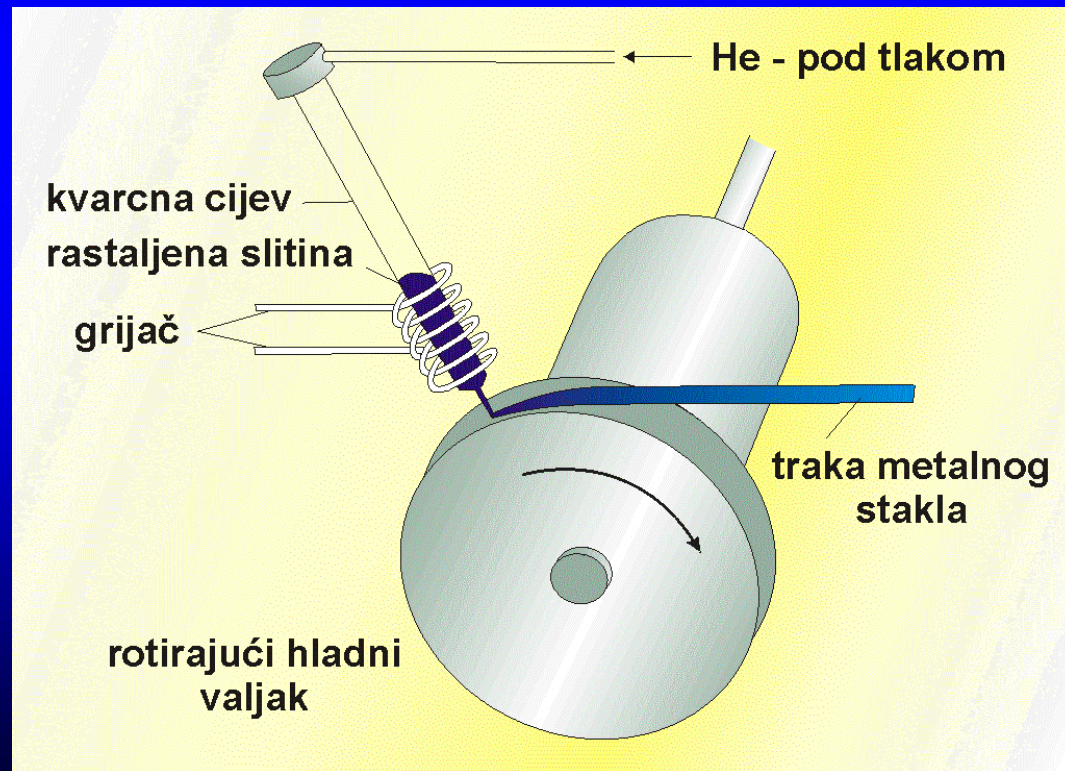
Pt-lim

ELEKTROLIT :

1 mol dm^{-3} NaOH, pH = 14

Metalna stakla priređena su **ultrabrzim očvršćivanjem taline** osnovnih komponenti (**Zr, Ni ili Co**), na rotirajućem valjku od bakra u atmosferi argona.

Aktivacija metalnih stakala provedena je postupkom **kemijskog nagrizanja**, izlaganjem radne površine metalnih stakala **1 mol dm⁻³** vodenoj otopini **HF**, u trajanju od 60 s, na sobnoj temperaturi.



MJERNE TEHNIKE:

- ▶ Ciklička voltometrija (CV)
- ▶ Linearna kvazi-potenciostatska polarizacija
- ▶ Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)
- ▶ Foto-elektronska spektroskopija X-zrakama (XPS)

Aparatura

potenciostat / galvanostat EGG PAR 273, Solartron 1287

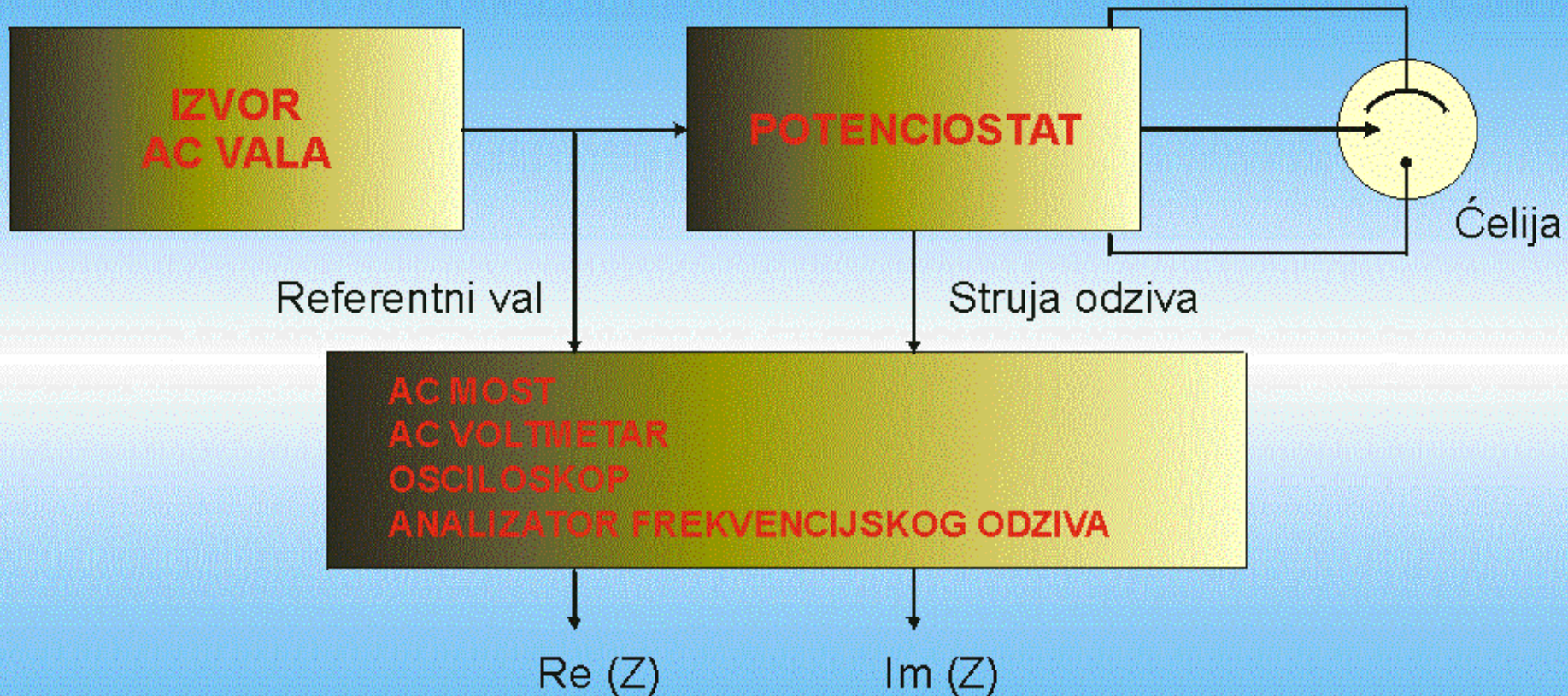
analizator frekvencijskog odziva Solartron 1255

osobno računalo

Upravljački programi:

CorrWare[®], ZPlot[®]

EG&G PAR M 270/250 Research Electrochemistry Software

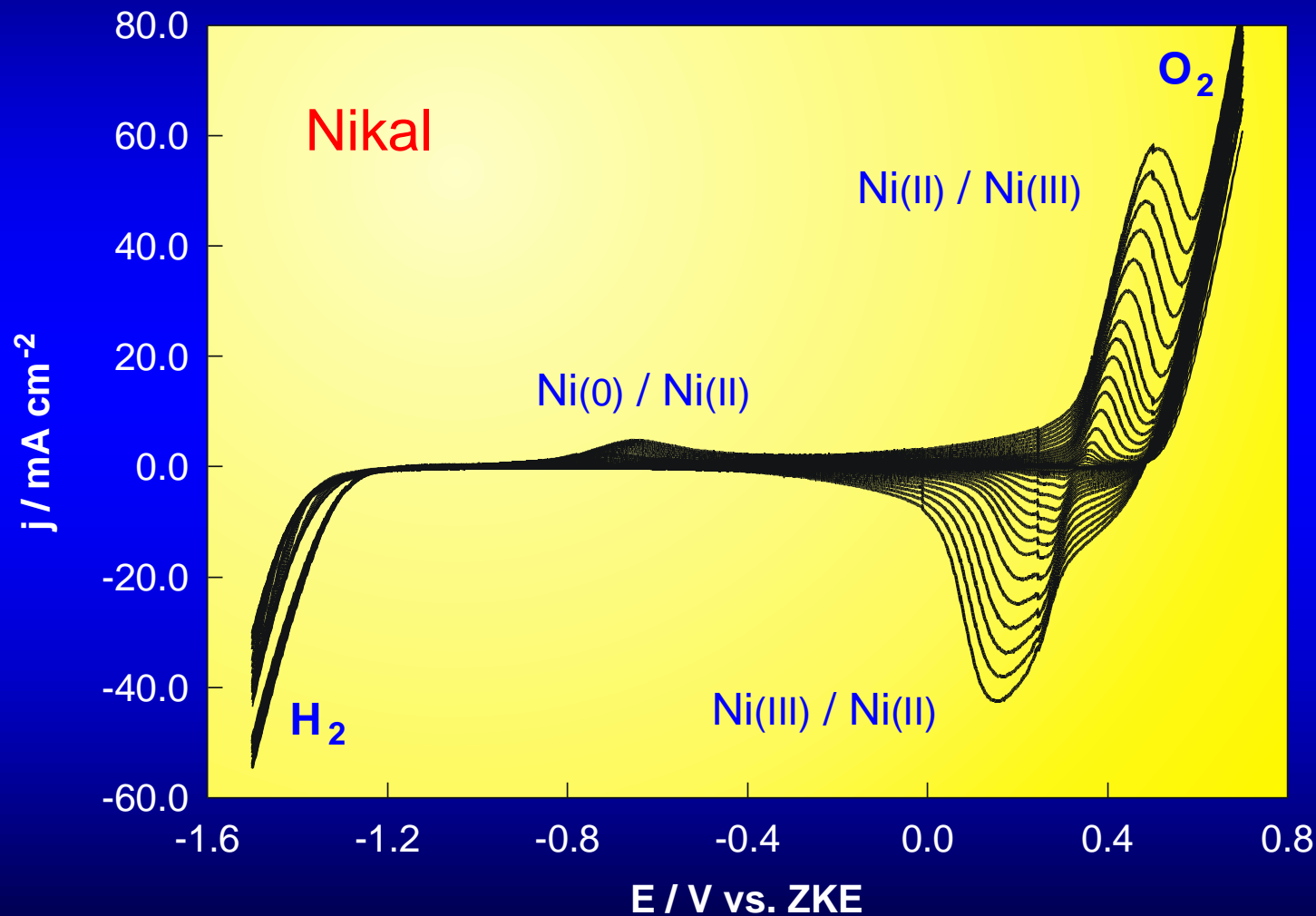


Sustav za provedbu AC impedancijskih mjerenja



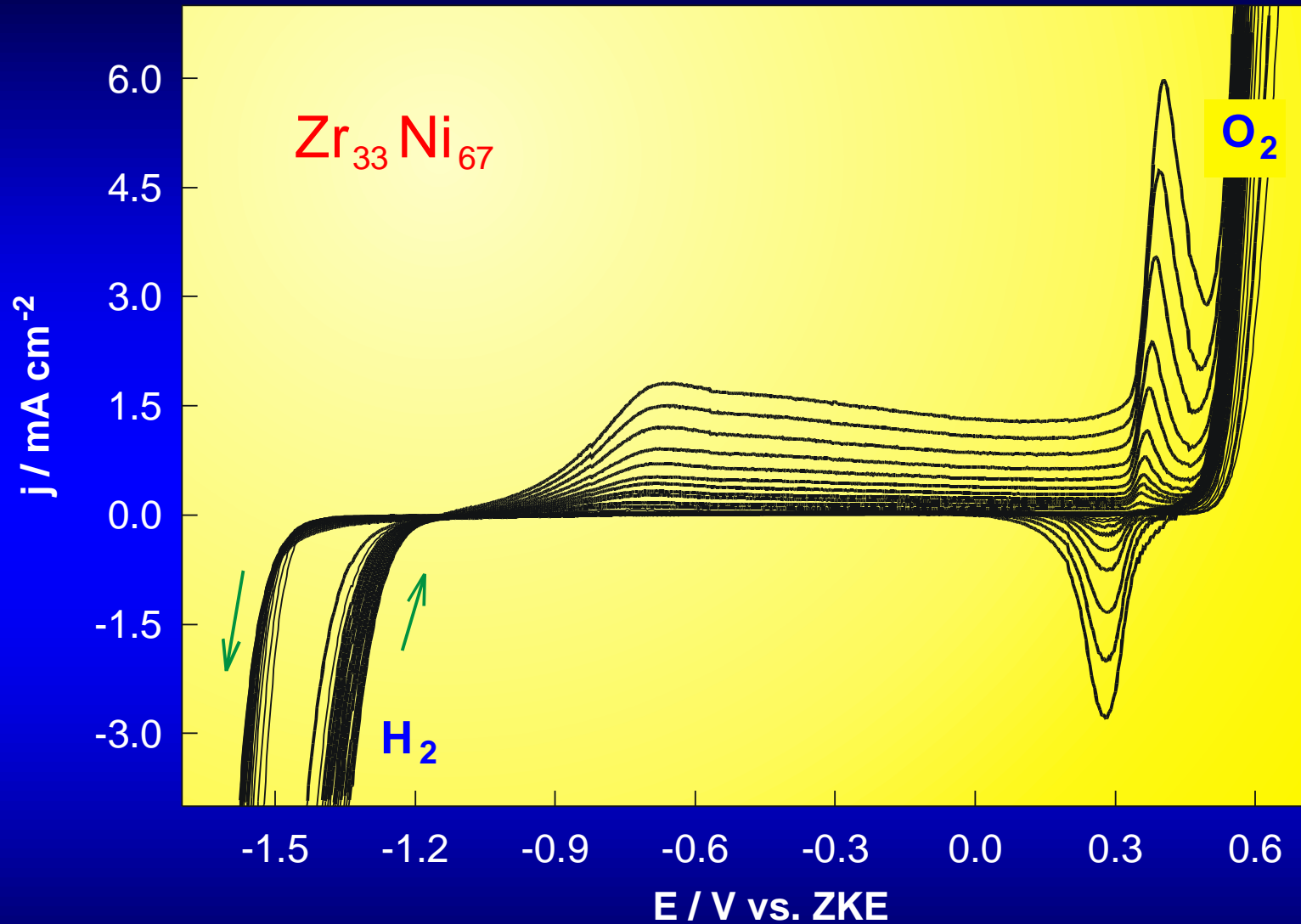
CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

- opće elektrokemijsko ponašanje i površinska svojstva elektroda od Ni i $Zr_{33}Ni_{67}$ metalnog stakla



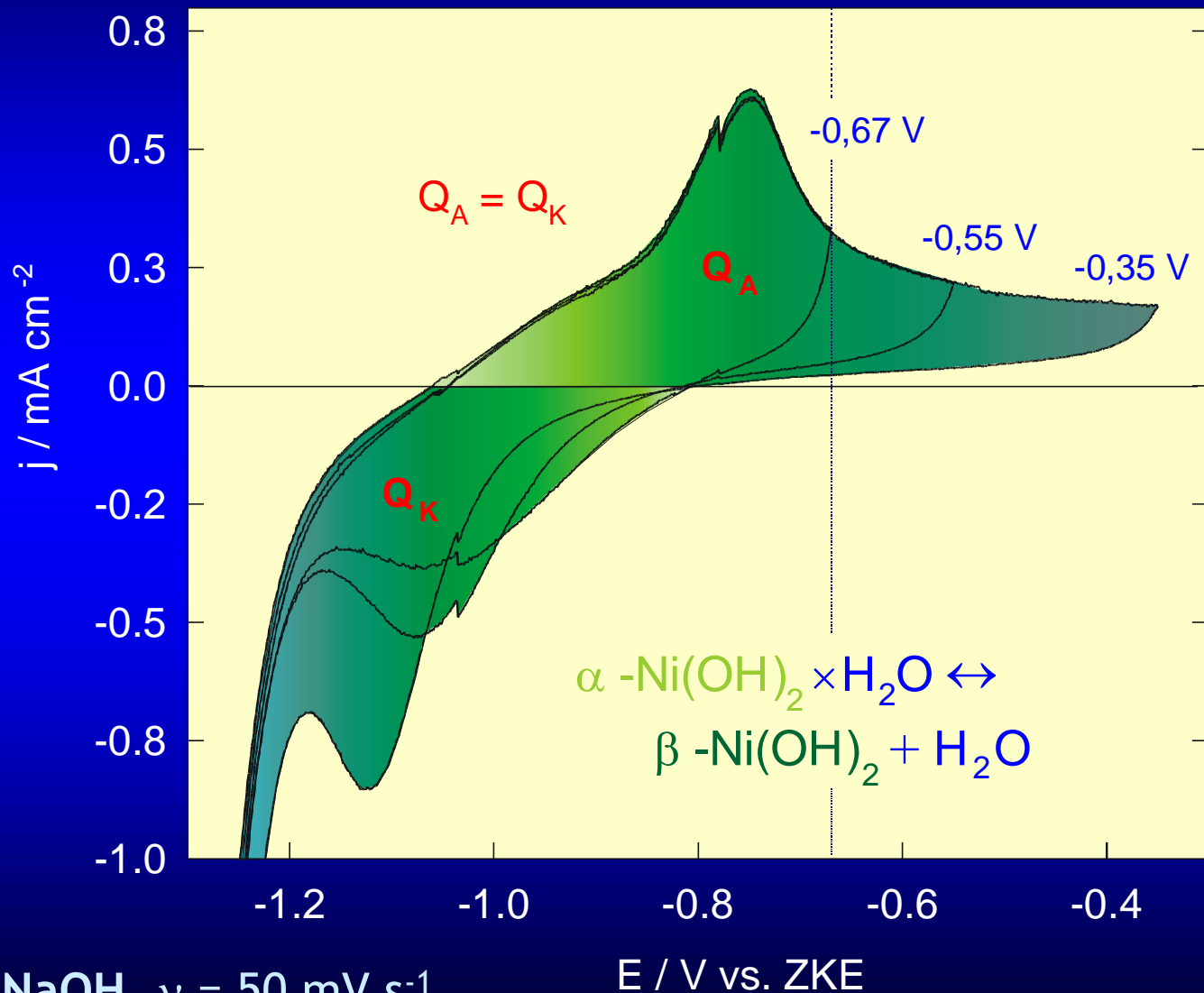
Ni / 1 mol dm⁻³ NaOH, $v = 1, 5, 10, 20 \dots 100, 150 \dots 400, 500 \dots 1000$ mV s⁻¹

- utjecaj cirkonija i amorfne strukture metalnog stakla



$Zr_{33}Ni_{67} / 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}, \nu = 1, 5, 10, 20 \dots 100, 150 \dots 500 \dots 1000 \text{ mV s}^{-1}$

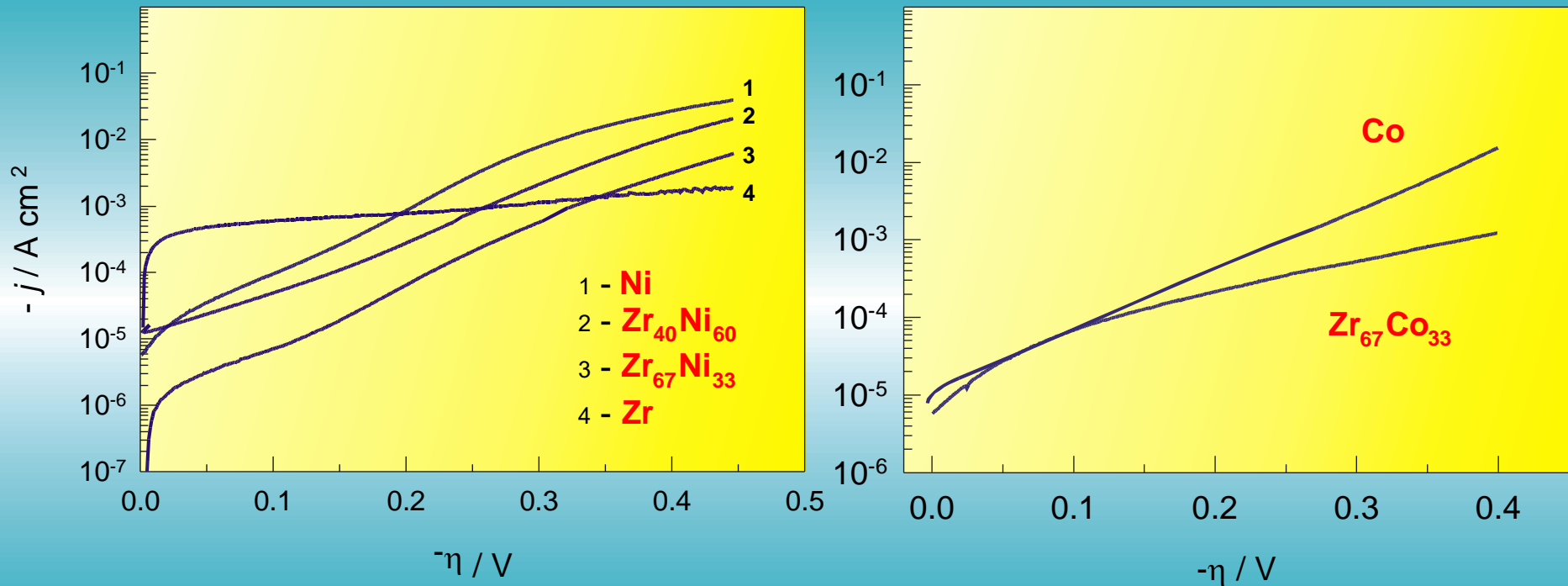
Površinski Ni(II)-oksidi lako se reduciraju ako se formiraju pri niskim anodnim potencijalima, ali su deaktivirajući za r.r.v. ako se formiraju pri visokim potencijalima



Ni / 1 mol dm⁻³ NaOH, $v = 50$ mV s⁻¹

KVAZI-POTENCIOSTATSKA POLARIZACIJA

- nakon galvanostatske aktivacije, $j = -1 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 30 \text{ min}$
 $E_r = -1,067 \text{ V}$, $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$



- Osnovni kinetički podaci na temelju Tafelove polulogaritamske ovisnosti,
 $\eta = f(\log j)$

$$j = j_0 \exp \frac{\alpha \eta F}{RT} = j_0 \exp \frac{\eta}{b_k}$$

	Ni	Zr ₄₀ Ni ₆₀	Zr ₆₇ Ni ₃₃	Co	Zr ₆₇ Co ₃₃	Zr
b_k / V	0,105	0,117	0,106	0,123	0,237	0,667
$j_0 / A \text{ cm}^{-2}$	$1,10 \times 10^{-5}$	$5,60 \times 10^{-6}$	$6,24 \times 10^{-7}$	$8,40 \times 10^{-6}$	$3,01 \times 10^{-5}$	$4,07 \times 10^{-4}$

- Volmer - Heyrovsky mehanizam reakcije razvijanja vodika

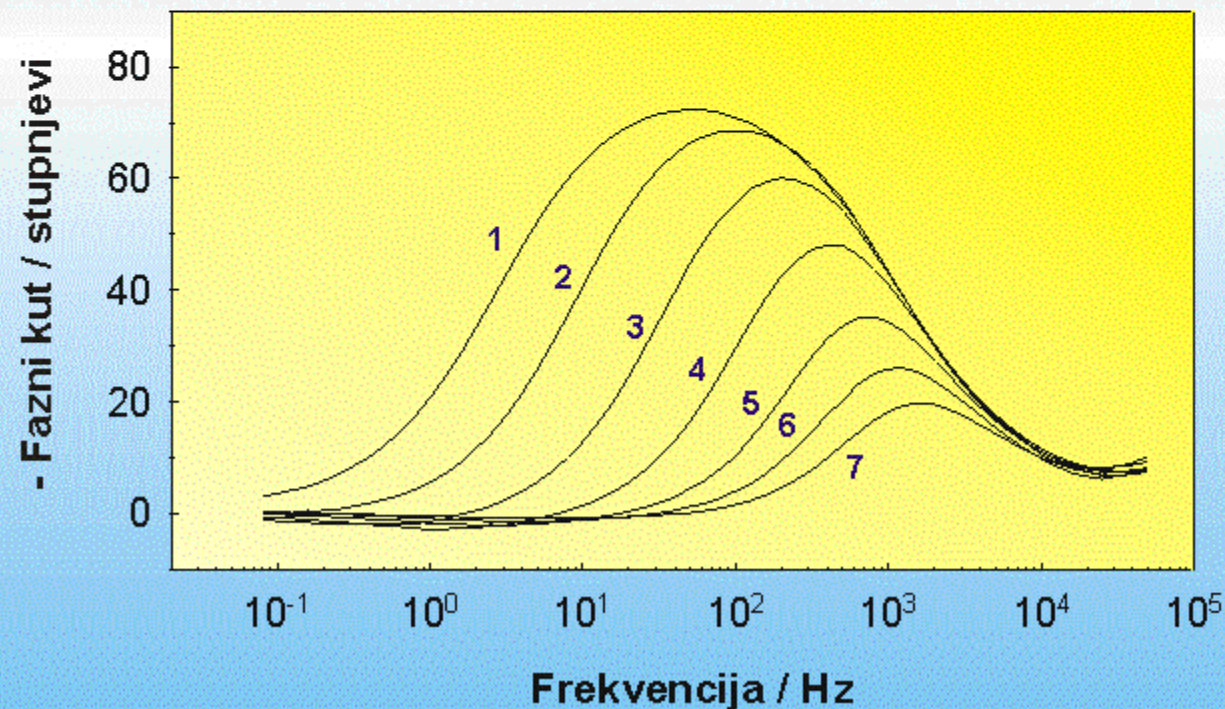
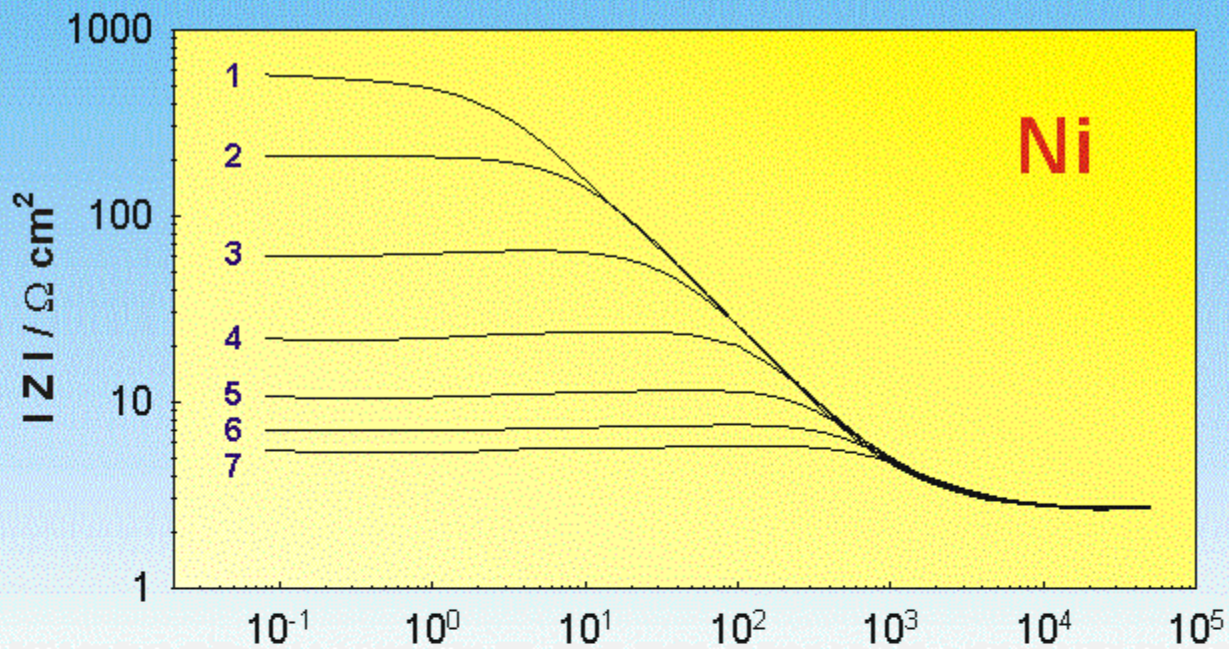
ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

- dobivanje kinetičkih parametara za r.r.v. normiranih na stvarnu površinu elektroda, što je omogućilo...
- usporedbu katalitičke djelotvornosti elektrodnih materijala u ovisnosti o sastavu slitine i stanju površine

- područje frekvencija: 10 mHz do 100 kHz
- pobudna amplituda: ± 5 mV
- područje prenapona: -0,05 do -0,45 V

Impedancijski spektri prikazani su kao Bodeovi dijagrami:

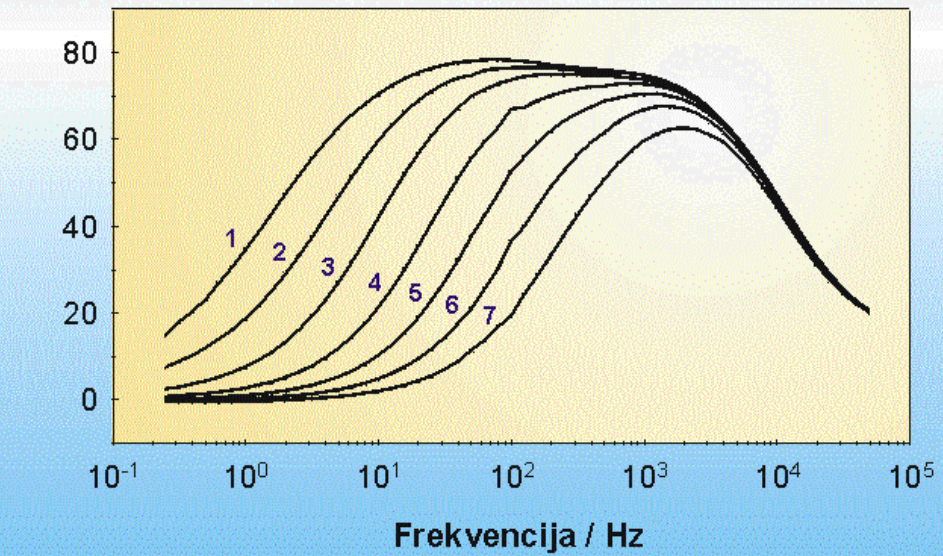
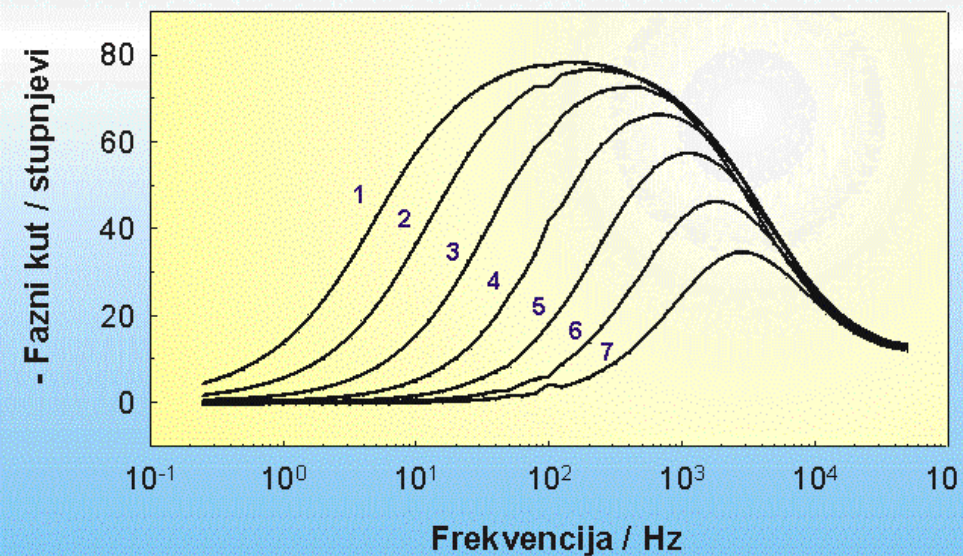
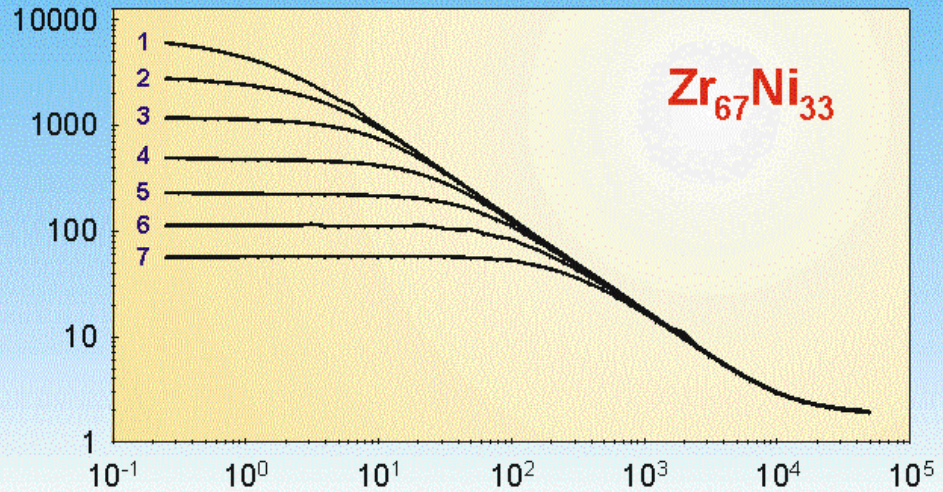
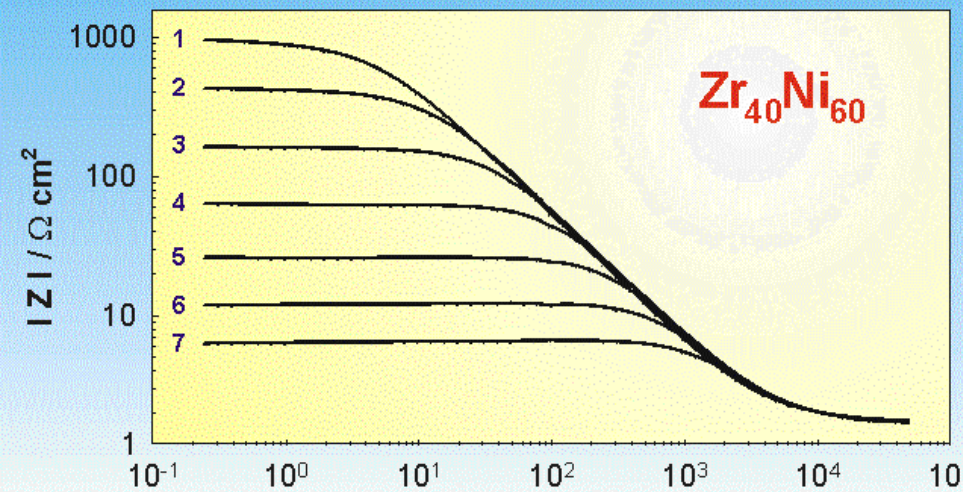
- Modul impedancije, $|Z|$ u ovisnosti o logaritmu frekvencije, $\log f$
- Fazni kut, θ u ovisnosti o logaritmu frekvencije



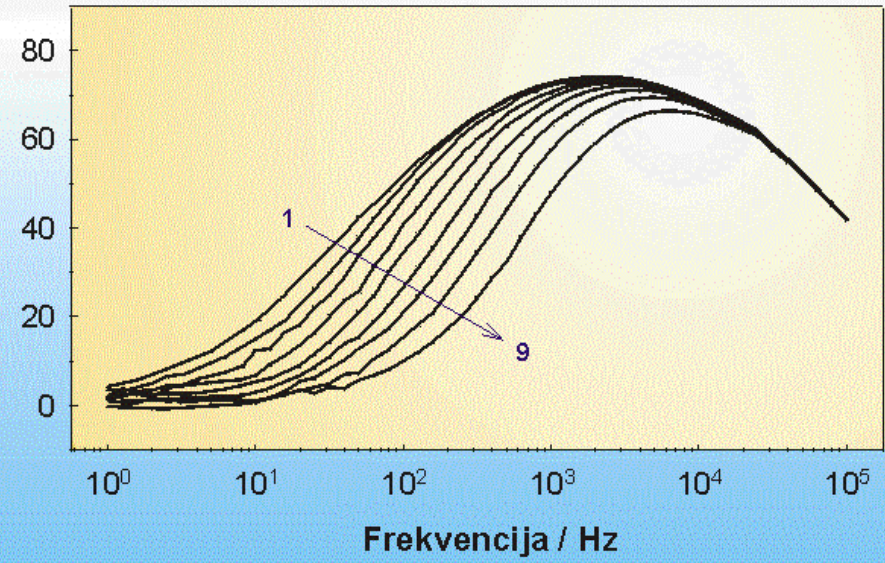
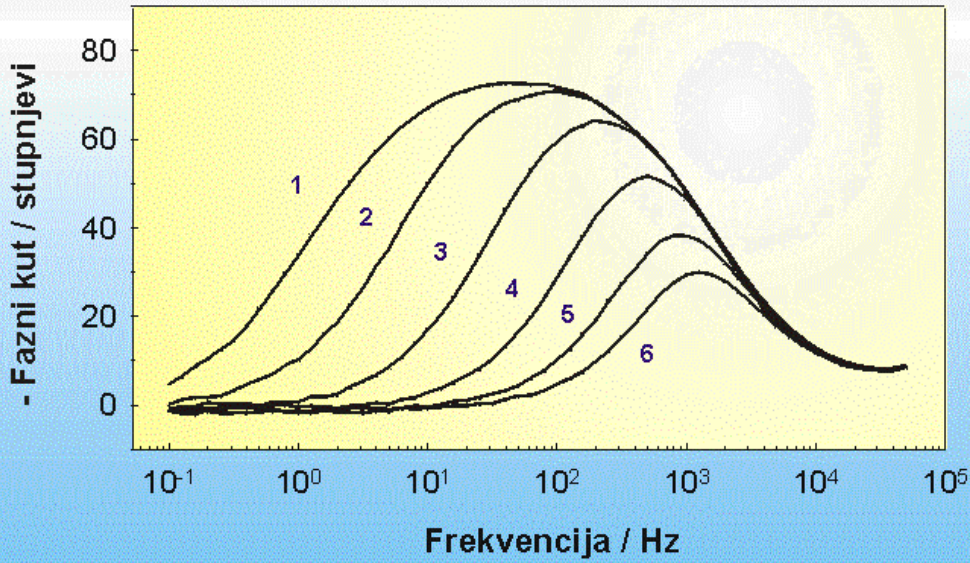
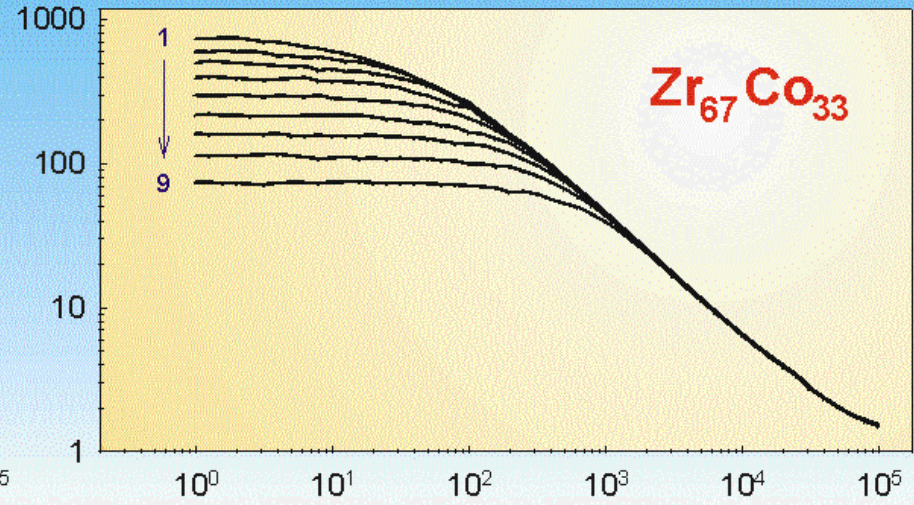
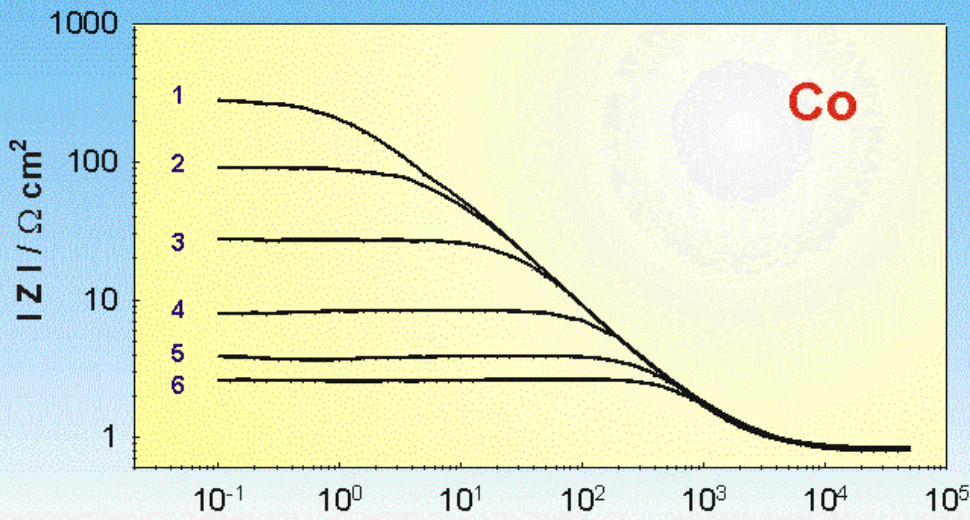
Niske i visoke frekvencije = samo otporna komponenta impedancije (fazni kut \rightarrow 0)

Srednje frekvencije = vrh ovisan o potencijalu i frekvenciji - kapacitivno ponašanje elektrode

- $\eta = 0,1$ (1)... $0,4$ V (7)



- $\eta = 0,1$ (1)... $0,4$ V (7)



- $\eta = 0,2$ (1)... $0,45$ V (6)

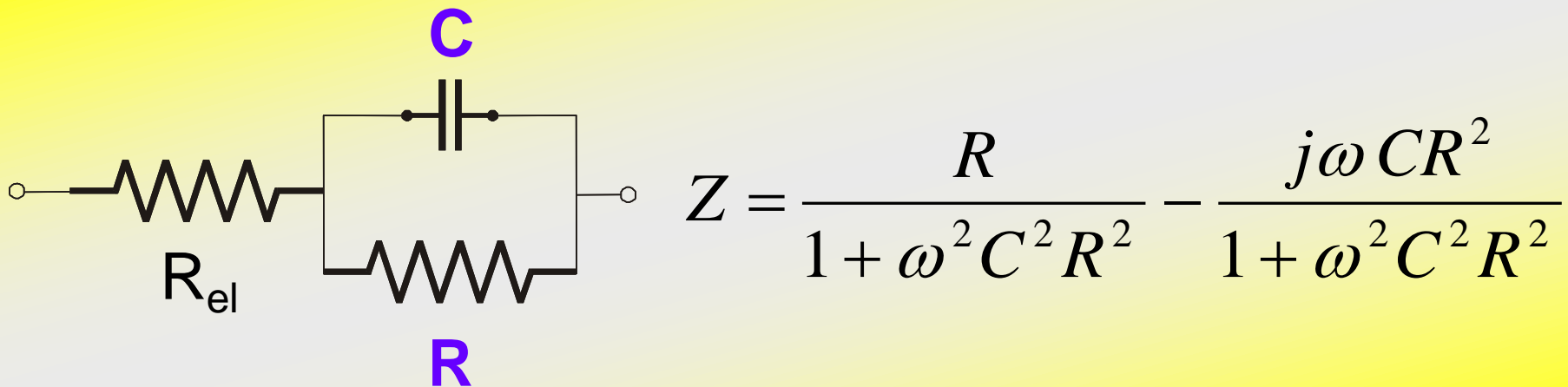
- $\eta = 0,05$ (1)... $0,45$ V (9)

- Impedancijski spektri pokazuju ponašanje idealne RC kombinacije - samo jedne vremenske konstante - svojstvene za u potpunosti kinetički kontroliranu reakciju
- Električni ekvivalentni krug upotrebljen za analizu eksperimentalnih podataka:

otpornik = nekompenzirani otpor elektrolita,
u seriji s paralelno vezanima

kondenzatorom = kapacitet elektrode i

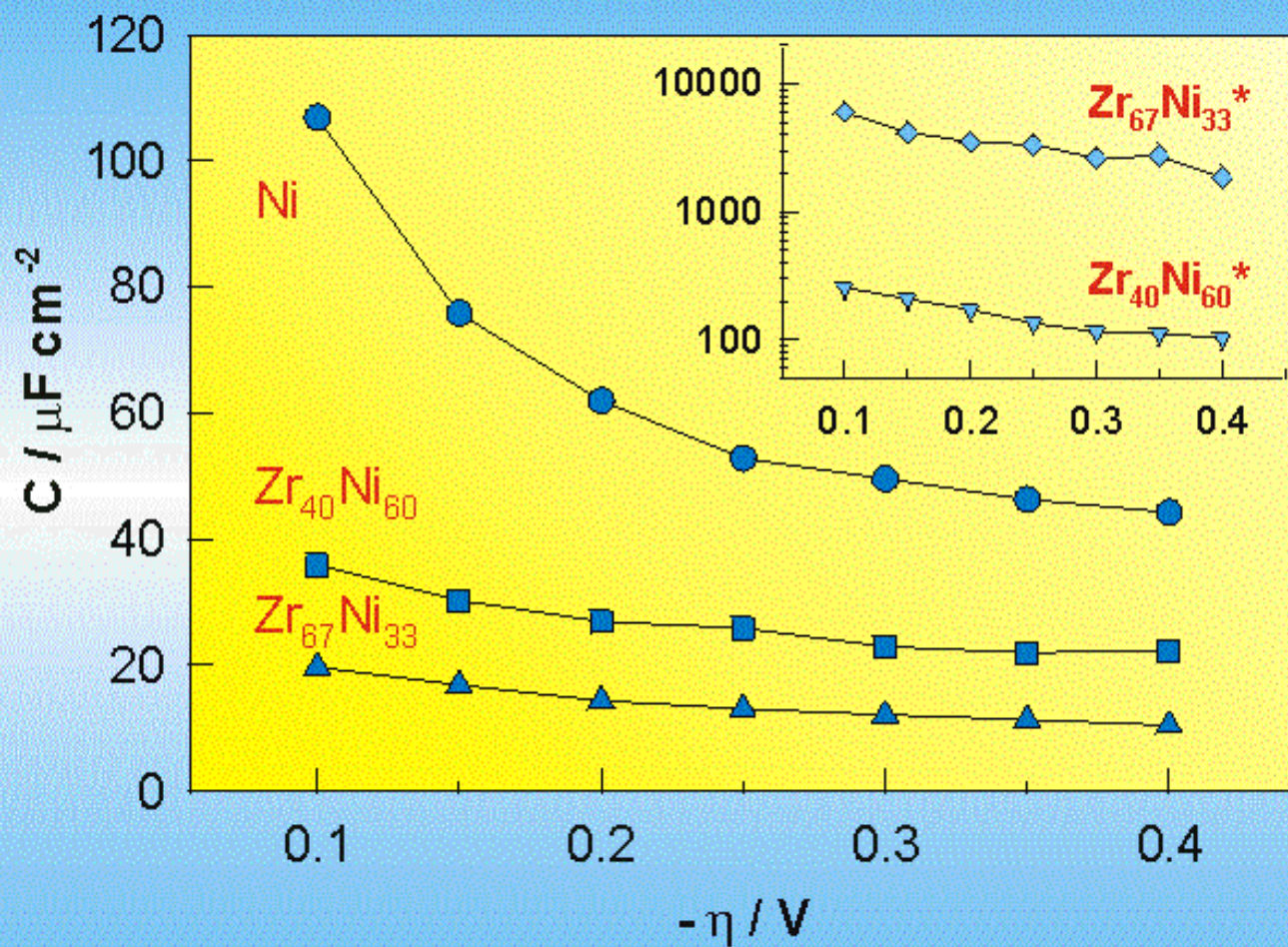
otpornika = otpor prijelazu naboja za r.r.v.



- Usklađivanje mjernih podataka s teorijskom funkcijom ekvivalentnog električnog kruga (RC) provedeno je postupkom **nelinearne regresije po metodi najmanjih kvadrata...**
- **računalnim programom ZView[®]**, koji se temelji na Macdonaldovom algoritmu, a koji...
- omogućava usporednu provedbu analize realnog i imaginarnog dijela impedancije, Z' i Z'' , te ovisnosti faznoga kuta i apsolutne vrijednosti ukupne impedancije o frekvenciji, za sve primijenjene frekvencije na svakom dc potencijalu.

Usklađivanjem su dobivene vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga.

Ovisnost kapaciteta o prenaponu za r.r.v.



Faktori hrapavosti površine elektroda, razmjerni veličini njihove elektrokemijski aktivne površine, izračunati su iz vrijednosti kapaciteta dvosloja.

Ukupni površinski kapacitet jednak je:

$$C = C_{dl} + C_{\phi}$$

C_{dl} - kapacitet dvosloja; C_{ϕ} - pseudokapacitet

$$C_{\phi} = q (\partial \theta / \partial E)$$

q - naboj potreban za stvaranje monosloja H_{ads}

θ - prekrivenost površine

E - potencijal na kojem se odvija r.r.v.

S povećanjem prenapona pseudokapacitet naglo opada, težeći prema nuli, odakle slijedi:

$$C = C_{dl}$$

Faktor hrapavosti površine:

$$\sigma = C_{dl} / 20 \mu\text{F cm}^{-2}$$

$$\text{Ni} / \sigma = 2$$

$$\text{Co} / \sigma = 6$$

$$\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{60} \text{ i } \text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33} / \sigma \approx 1$$

(velika homogenost amorfne strukture metalnih stakala)

$$\text{Zr}_{67}\text{Co}_{33} / \sigma \ll 1$$

(površinski oksidni film)

Impedancijska analiza

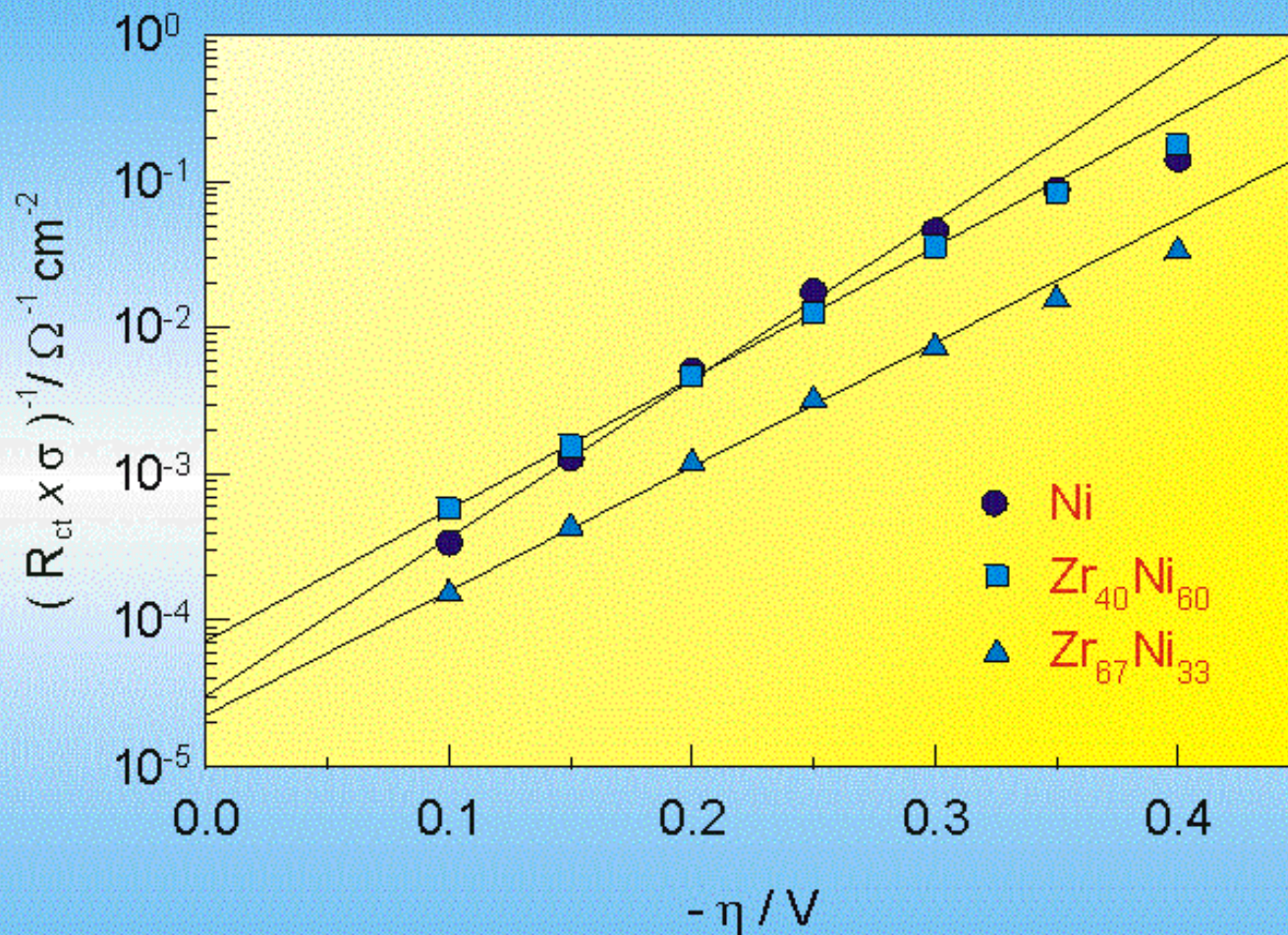
(izmjenična naponska pobuda):

$$R_{ct} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Re} \{ Z_f \}$$

$\operatorname{Re} \{ Z_f \}$ = realni dio kompleksne faradayske impedancije, Z_f
 ω = frekvencija AC pobude ($\omega = 2\pi f$)

Elektrokemijska kinetika (mjerena istosmjernom naponskom pobudom ± 5 do 10 mV od E_r):

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

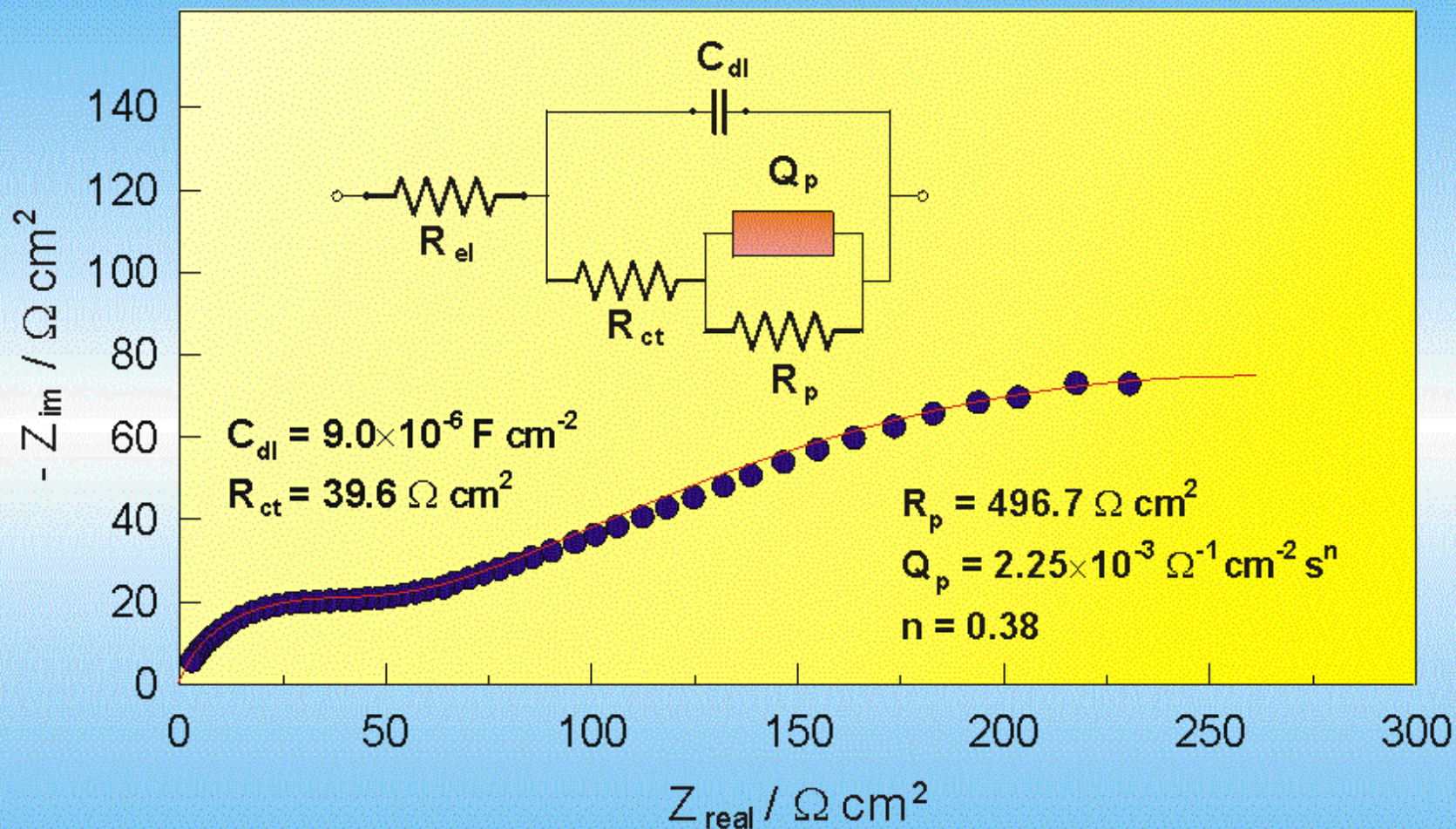


Ovisnost admintacije prijelazu naboja o prenaponu za r.r.v.

Kinetički parametri ispitivanih materijala za reakciju razvijanja vodika, normirani na stvarnu elektrodnu površinu

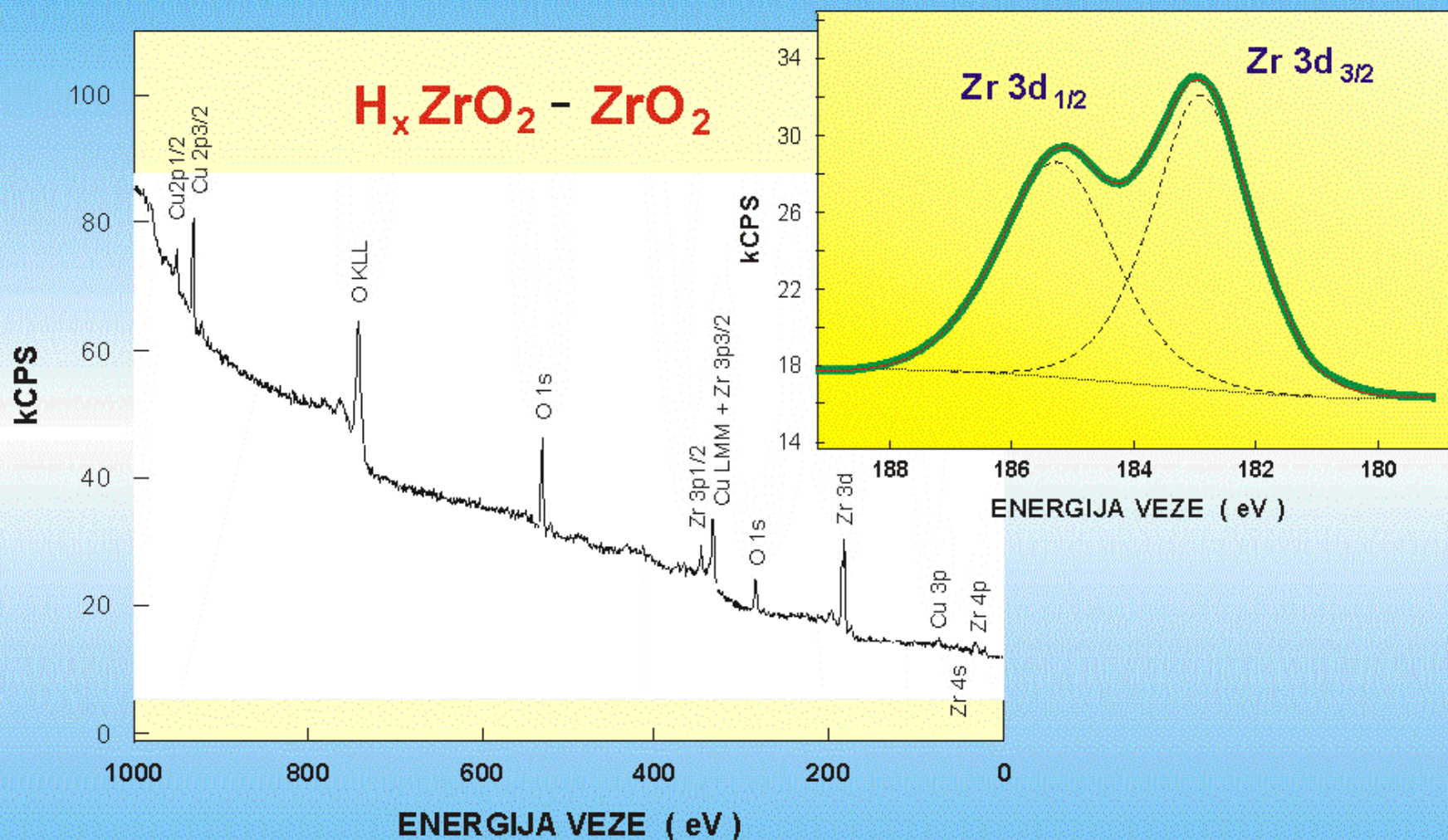
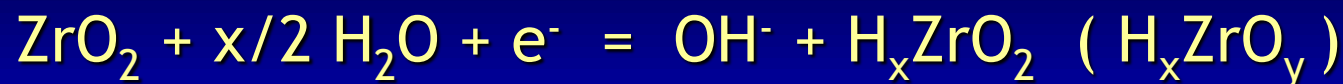
	Ni	Zr ₄₀ Ni ₆₀	Zr ₆₇ Ni ₃₃	Co	Zr ₆₇ Co ₃₃
b_k / V	0,093	0,111	0,118	0,097	0,320
$j_o / A cm^{-2}$	$3,95 \times 10^{-7}$	$9,32 \times 10^{-7}$	$2,91 \times 10^{-7}$	$3,98 \times 10^{-8}$	$3,73 \times 10^{-5}$

Impedancijski spektar elektrode od Zr na prenaponu za r.r.v. od -0,1 V



C_{dl} i R_{ct} - kapacitet dvosloja i otpor prijelazu naboja za r.r.v.
 Q_p i R_p - relaksacijski procesi adsorpcije-desorpcije na/u sponatano formiranom oksidnom površinskom sloju, za vrijeme odvijanja r.r.v.

XPS spektar elektrode od Zr snimljen nakon galvanostatske aktivacije i impedancijskih mjerenja



$$\text{Zr} / b_k = -0,667 \text{ V}$$

$$\text{Zr}_{67}\text{Co}_{33} / b_k = -0,237 \text{ V}$$

- prisutnost oksidnog sloja na površini elektroda

$$b_k > 2,3 R T / F = 118 \text{ mV} \text{ (na sobnoj } T \text{)}$$

- neuobičajeni (*anomalni*) - ne mogu se predvidjeti za bilo koji mehanizam r.r.v.

Dio potencijala (prenapona) narinutog na granicu faza metal-elektrolit djeluje kroz oksidni sloj i nije raspoloživ za prijenos naboja na međufaznoj granici oksid-elektrolit.

Za prijenos elektrona kroz oksidni sloj postoji aktivacijska energijska barijera, koja mora biti svladana primjenom dovoljno jakog električnog polja da bi se reakcija izmjene naboja mogla odvijati.

Pad potencijala kroz oksidni sloj određene debljine i svojstava, funkcija je ukupno primijenjenog prenapona:

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

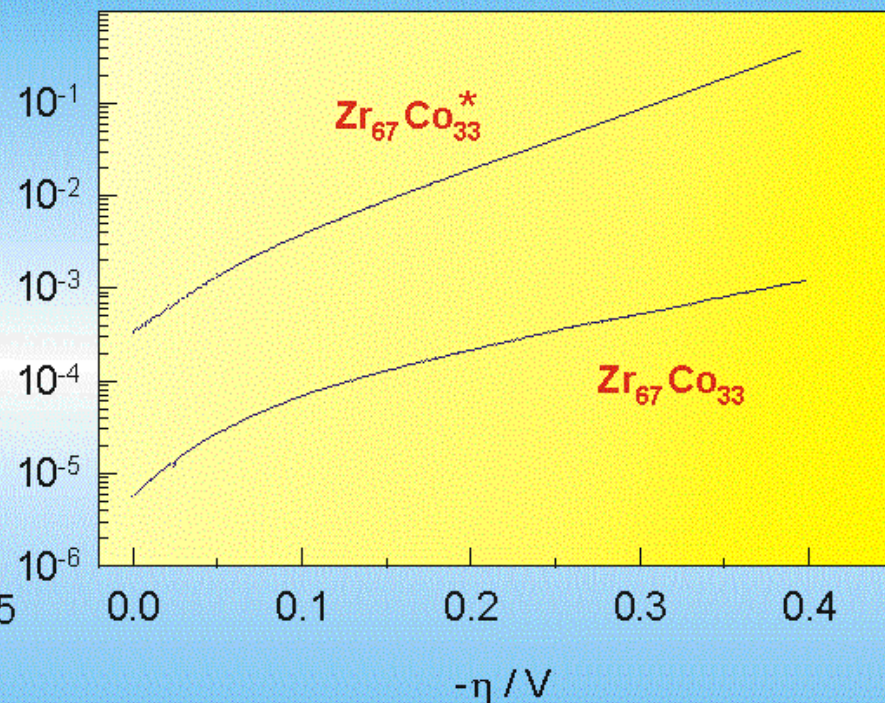
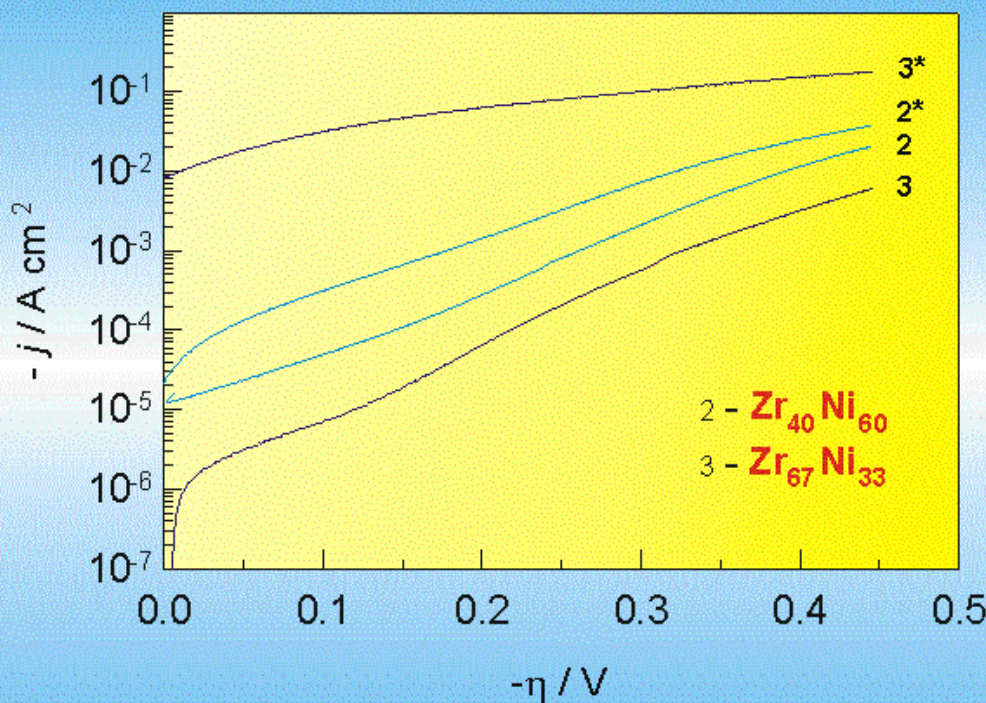
η_f - dio od η koji djeluje kroz oksidni film

$$\text{Zr} / \eta_f = 0,82 \eta$$

$$\text{Zr}_{67}\text{Co}_{33} / \eta_f = 0,50 \eta$$

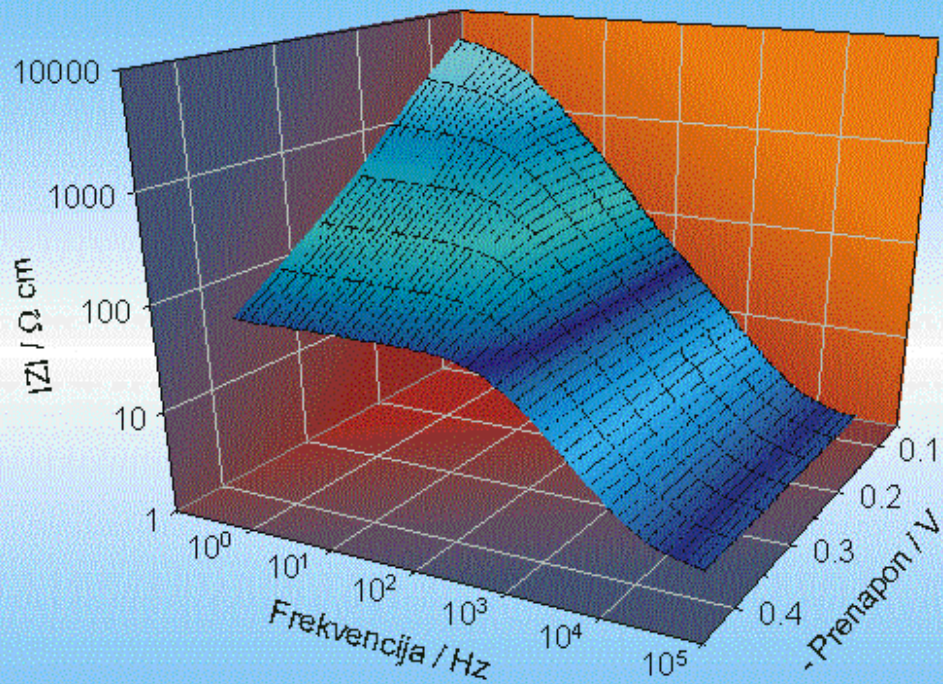
- ▶ prisustvo oksida na površini elektrode značajno inhibira reakciju razvijanja vodika

Utjecaj kemijske aktivacije* površine Zr-Ni(Co) metalnih stakala s $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HF}$ na r.r.v.

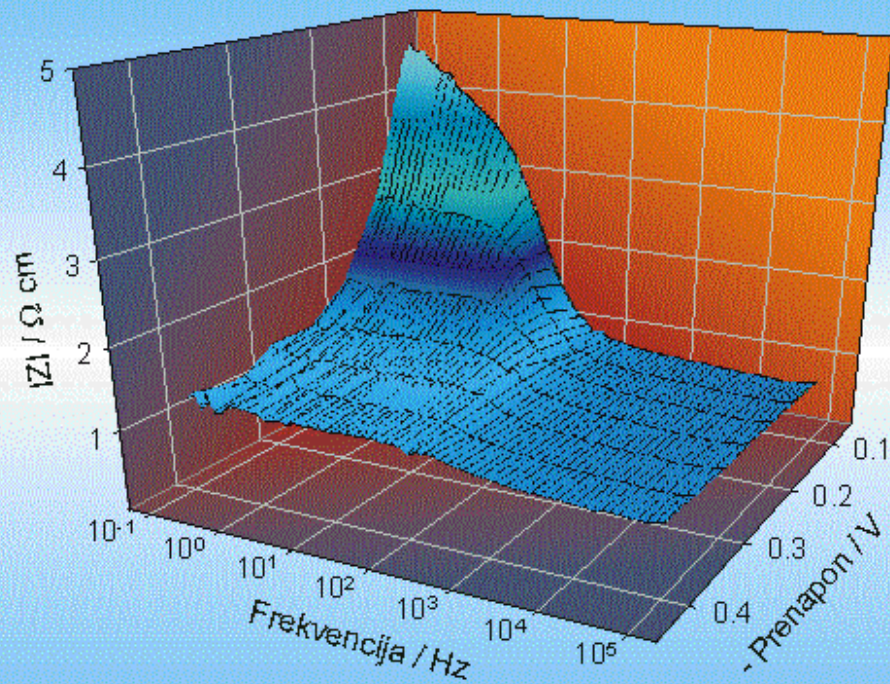


	$\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{60}$		$\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33}$		$\text{Zr}_{67}\text{Co}_{33}$	
b_k / V	0,117	0,146 *	0,106	0,421 *	0,237	0,149 *
$j_o / \text{A cm}^{-2}$	$5,60 \times 10^{-6}$	$6,31 \times 10^{-5}$	$6,24 \times 10^{-7}$	$2,02 \times 10^{-2}$	$3,01 \times 10^{-5}$	$8,55 \times 10^{-4}$

Utjecaj kemijske aktivacije* površine Zr-Ni(Co) metalnih stakala s 1 mol dm^{-3} HF na r.r.v.

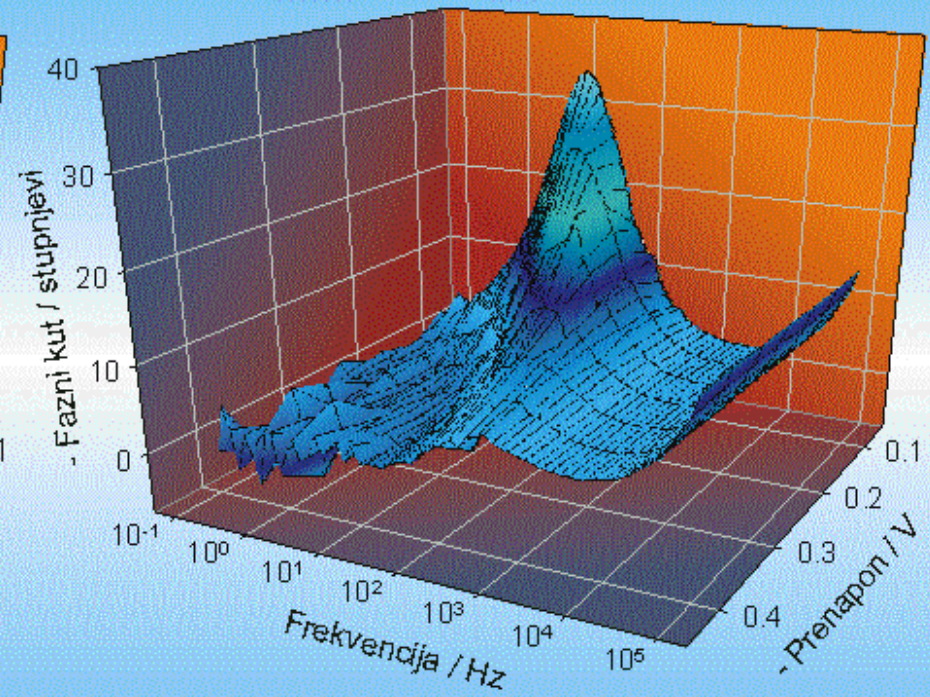
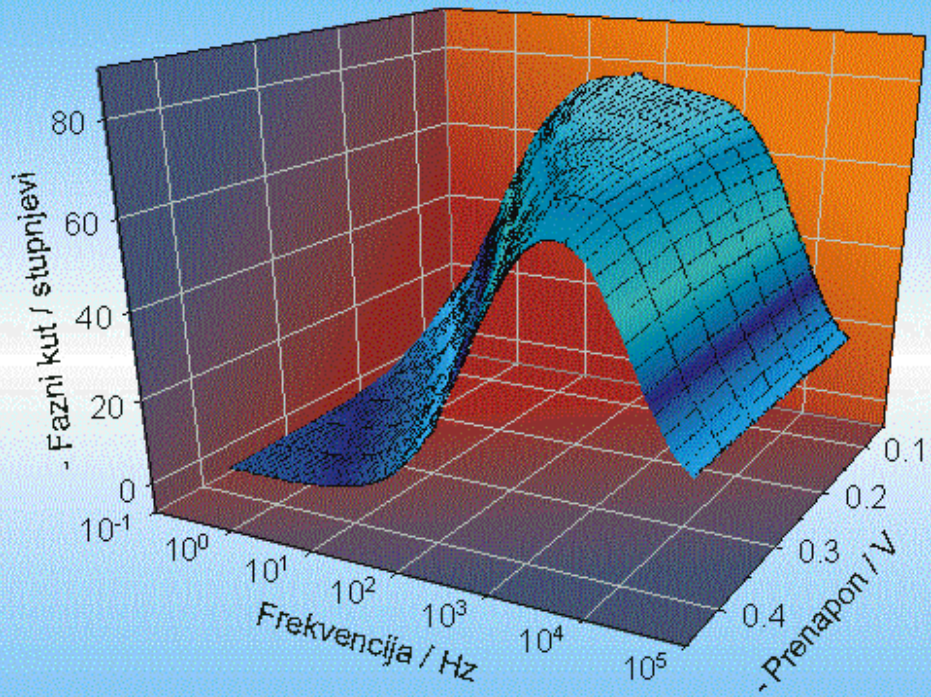


$\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33}$

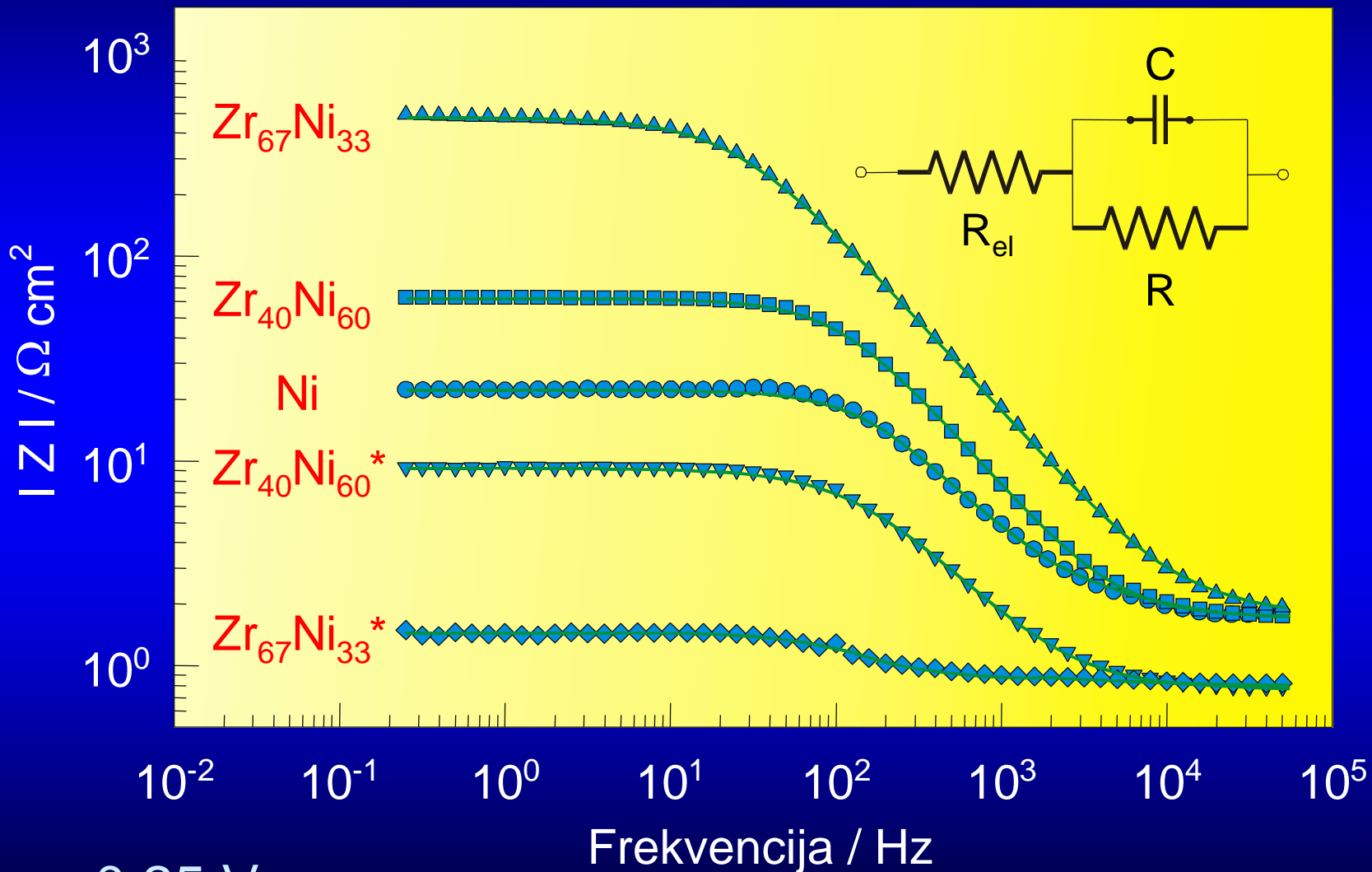


$\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33}^*$

Utjecaj kemijske aktivacije* površine Zr-Ni(Co) metalnih stakala s 1 mol dm⁻³ HF na r.r.v.

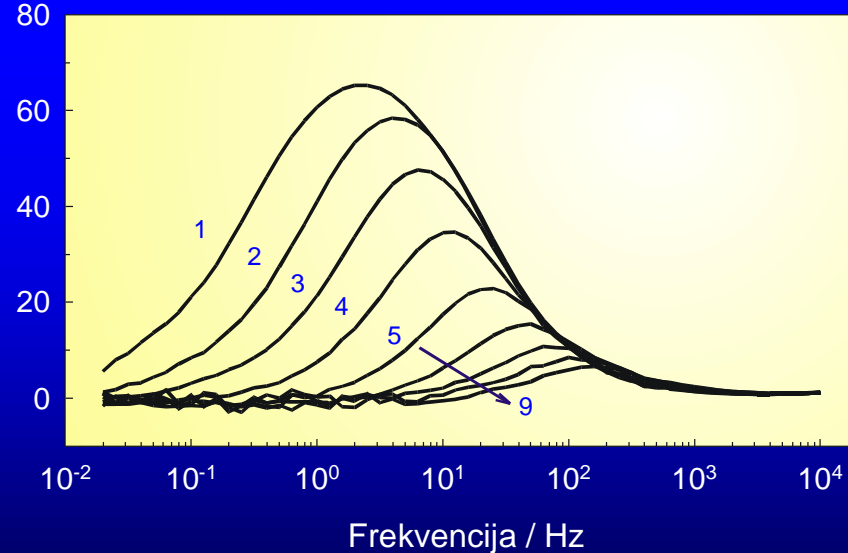
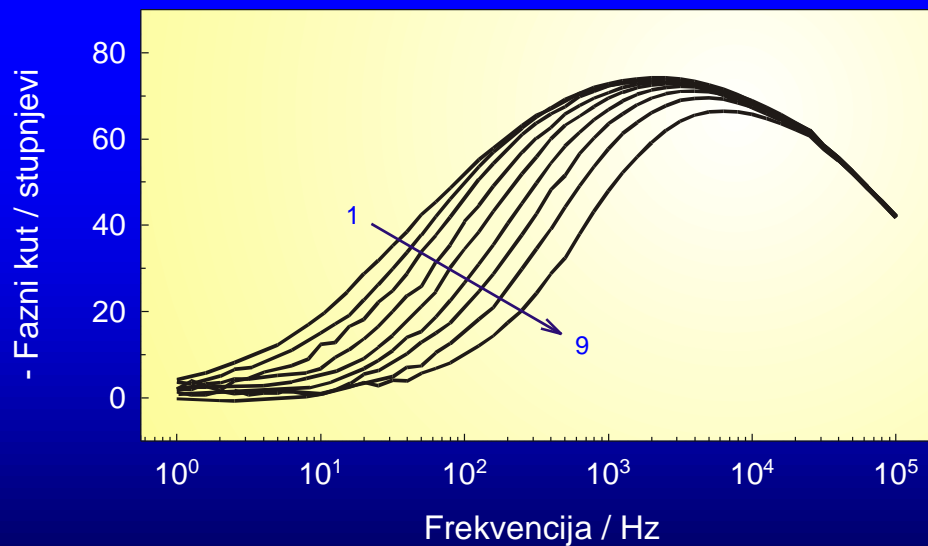
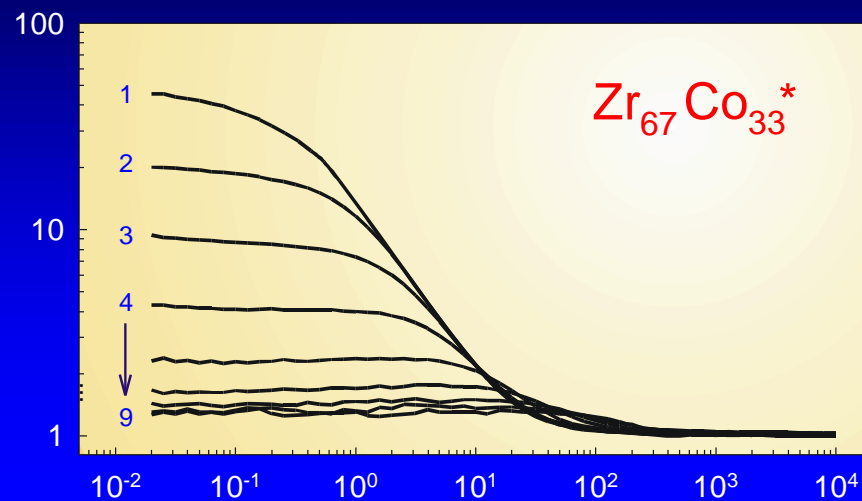
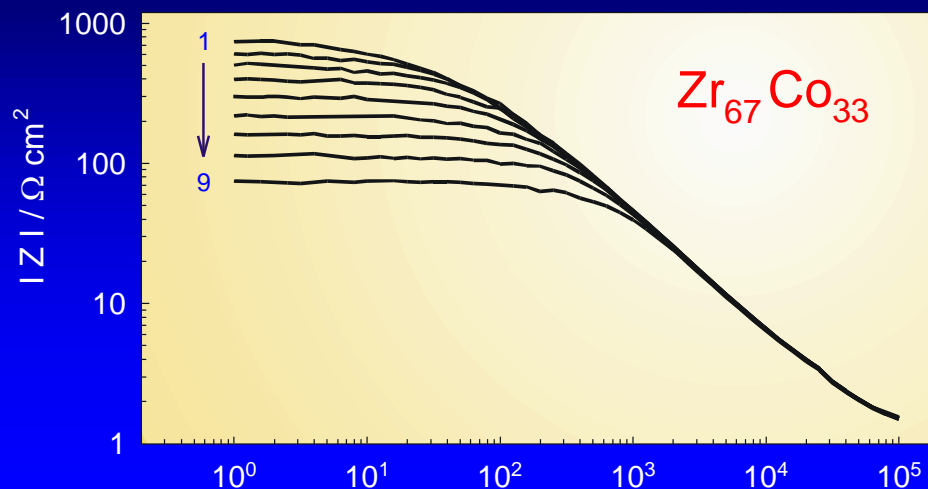


Utjecaj kemijske aktivacije površine Zr-Ni(Co) metalnih stakala s $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HF}$ na r.r.v.



$$\eta = -0,25 \text{ V}$$

Utjecaj kemijske aktivacije površine Zr-Ni(Co) metalnih stakala s $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HF}$ na r.r.v.



- Prenapon za r.r.v.: 0,05 (1); 0,1 (2); 0,15 (3) ... 0,45 V (9)

Visoka elektrokatalitička aktivnost metalnih stakala nakon kemijske aktivacije s HF posljedica je:

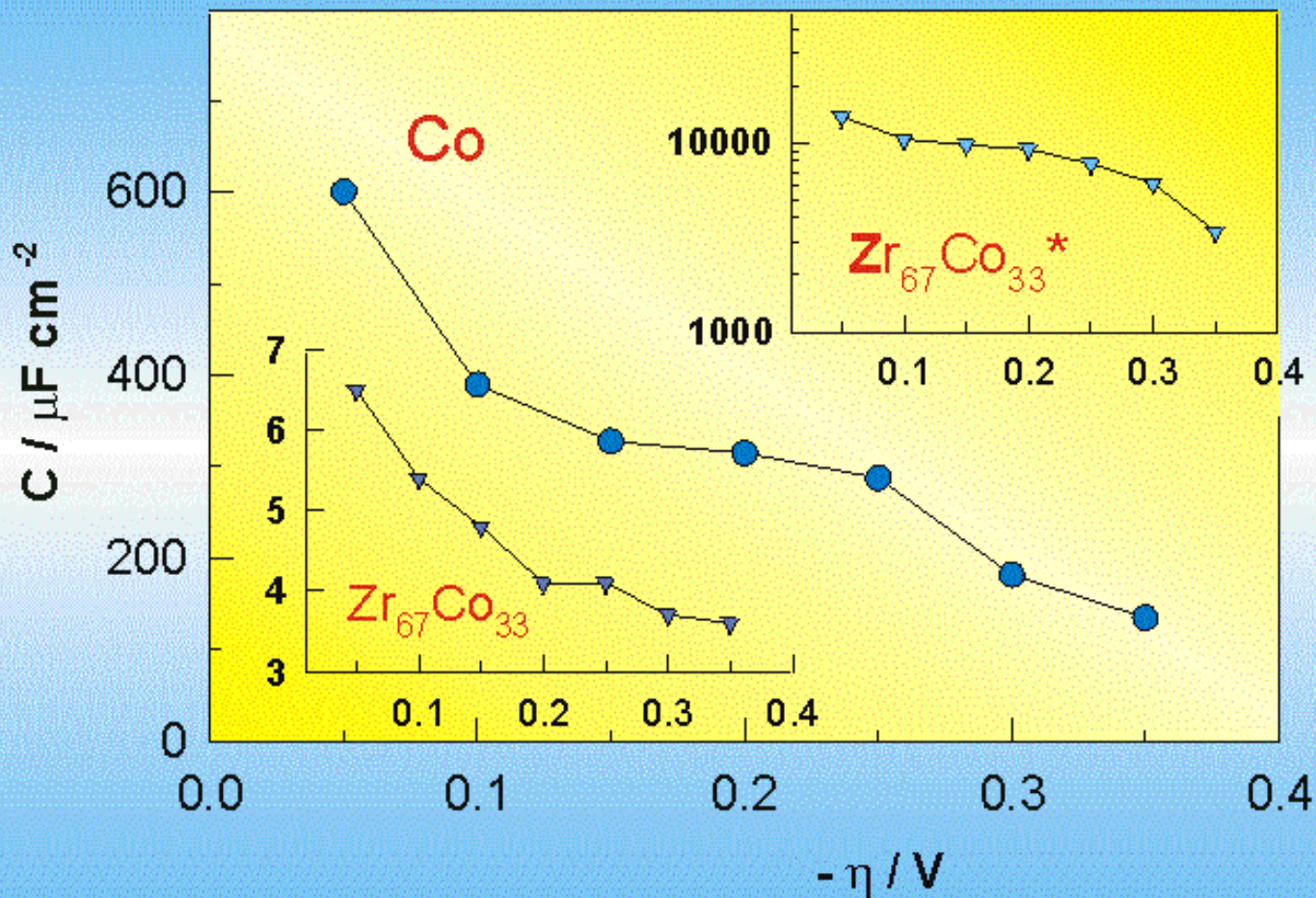
- ▶ povećanja površine elektroda
 $\sigma \leq 1$ ($\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{60}$ / $\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33}$ / $\text{Zr}_{67}\text{Co}_{33}$)
 $\sigma^* = 5$ ($\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{60}$); 100 ($\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33}$); 180 ($\text{Zr}_{67}\text{Co}_{33}$)
- ▶ istodobnog povećanja površinske koncentracije 3d prijelaznog metala (Ni ili Co)

uzrokovanih otapanjem cirkonija i cirkonijevog oksida, prisutnih na površini elektrode



$$\sigma \ll 1$$

$$\sigma^* = 180$$



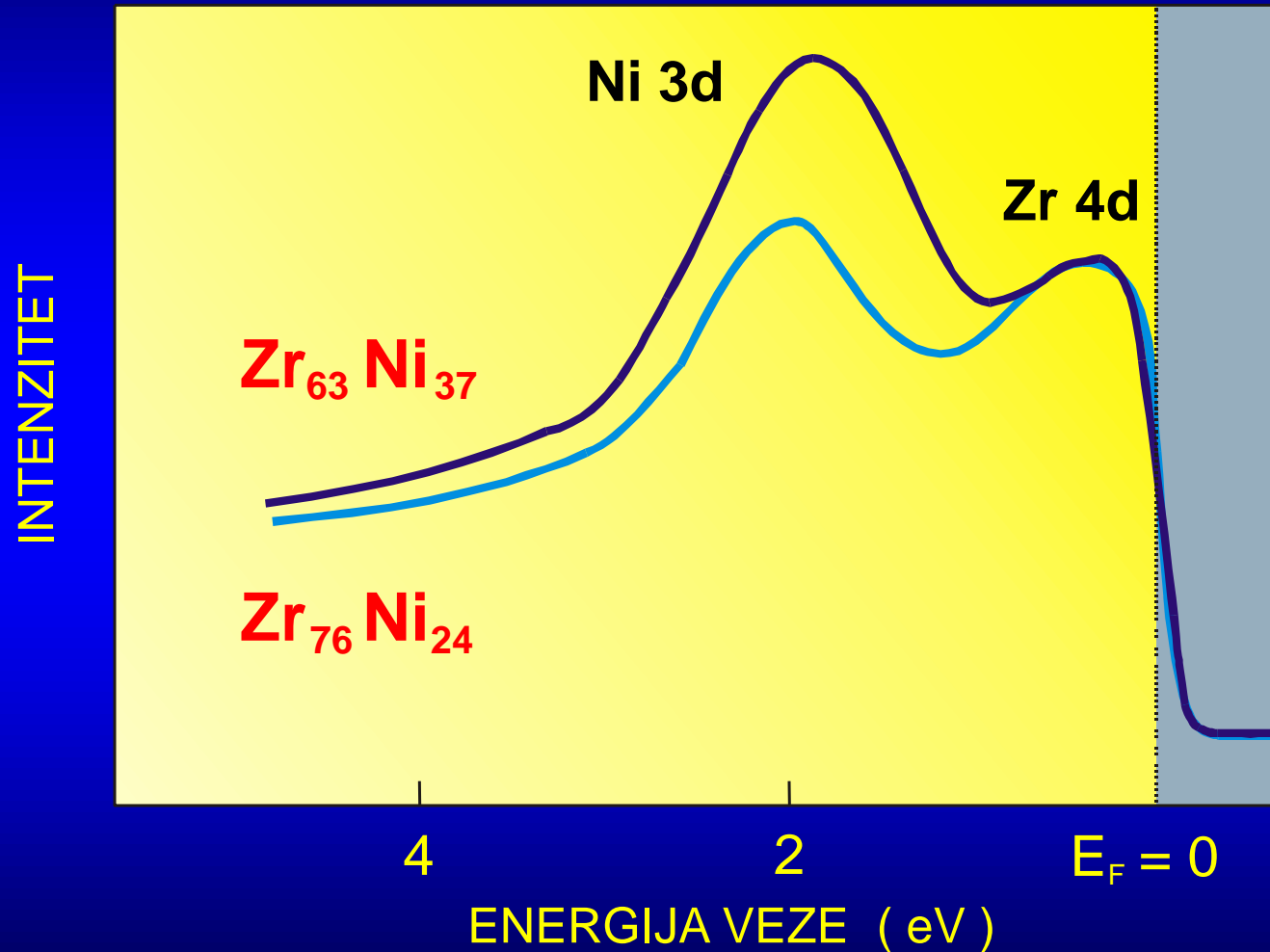
Povezivanje kinetičkih rezultata za r.r.v. s fotoemisijskim proučavanjima elektronske strukture hypo-hyper-d elektronskih slitina prijelaznih metala, dalo je kvalitativno i dosljedno objašnjenje utjecaja sastava Zr-Ni slitine na katalitičku aktivnost za r.r.v.

Izražena tendencija u katalitičkoj aktivnosti:



u skladu je s hibridiziranom ili rascijepljenom (*split-band*) strukturom gustoće stanja valentne vrpce tih slitina.

Spektri valentnih vrpci $Zr_{67}Ni_{33}$ i $Zr_{76}Ni_{24}$ metalnih stakala, dobiveni ultraljubičastom fotoelektronskom spektroskopijom (UPS)



Elektronegativnost = 1,45 (Zr); 1,82 (Ni)

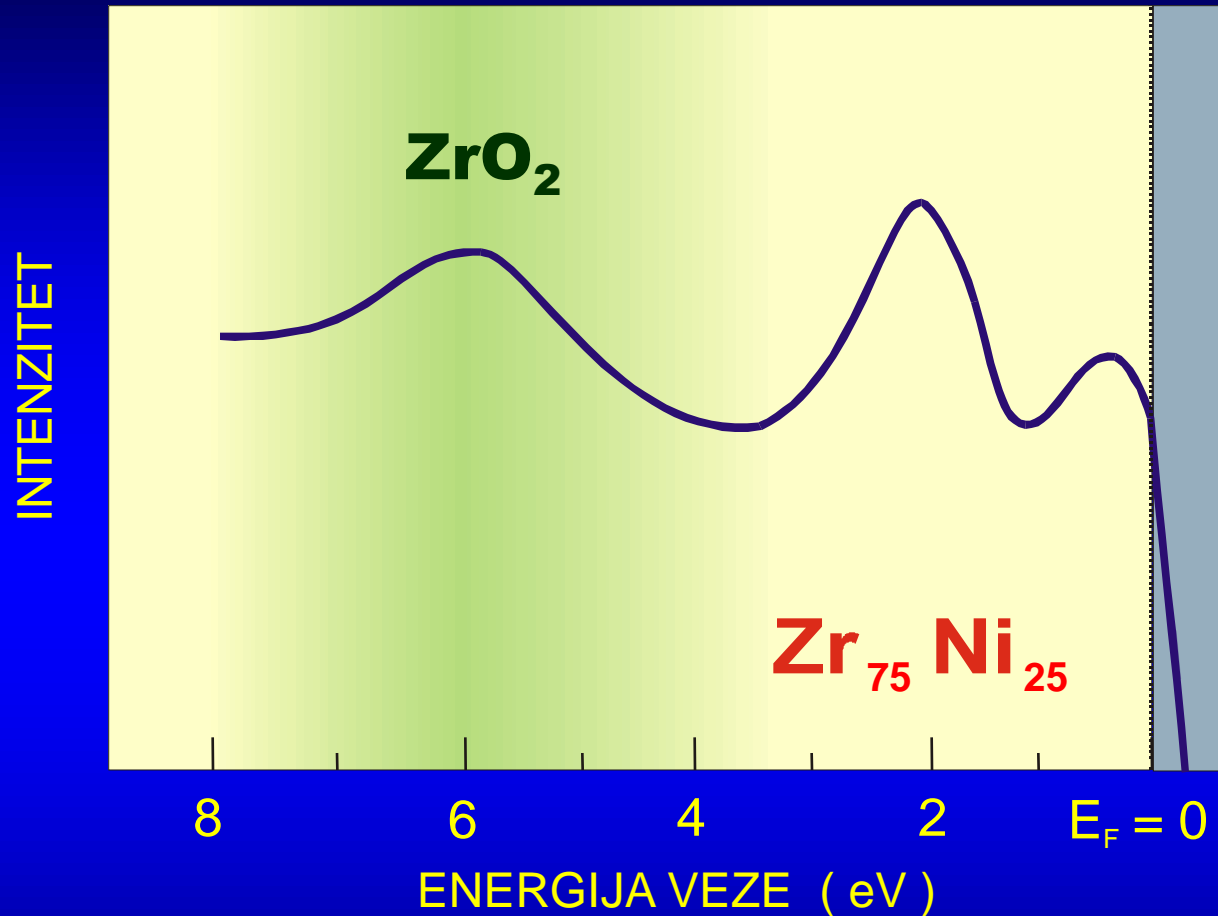
- ▶ Za slitinu bogatu niklom, $Zr_{40}Ni_{60}$, znatna hibridizacija Ni 3d i Zr 4d elektronskih stanja rezultira velikim udjelom Ni 3d gustoće stanja na Fermijevom nivou.

Takva struktura na E_F ima za posljedicu slabiju vezu između slitine i vodika što uzrokuje brže odvijanje reakcije razvijanja vodika, budući da je reakcija elektrokemijske desorpcije spori stupanj ukupne reakcije.

Za slitinu bogatu cirkonijem, $Zr_{67}Ni_{33}$,
glavninu doprinosa gustoći stanja na Fermijevom nivou čine
Zr 4d elektronska stanja,
dok je doprinos Ni 3d stanja zanemariv.

Takva struktura sklona je stvaranju jake veze bilo sa kisikom
(spontano nastajanje stabilnog oksida na zraku ili u vodenoj
otopini, energija veze ≈ 6 eV), bilo sa vodikom
(nastajanje stabilnog hidrida, energija veze $\approx 6,5$ eV),
rezultirajući smanjenjem elektrokatalitičke aktivnosti za
r.r.v.

UPS spektar valentne vrpce $Zr_{75}Ni_{25}$ metalnog stakla



Zr-oksidi daju podvrpcu smještenu na vrlo visokim energijama veze, rezultirajući istodobnim smanjenjem 4d Zr gustoće stanja na E_F

- ▶ Iako jako međudjelovanje između Zr 4d stanja i H 1s elektronskih stanja olakšava adsorpciju vodika u prvom stupnju reakcije, u isto vrijeme jakost te veze reakciju adsorpcije čini ireverzibilnom, čime se aktivni centri blokiraju i smanjuje se brzina r.r.v.
- ▶ Porastom udjela Zr u slitini postaje izraženija reakcija Heyrovskog u povratnom smjeru (elektrokemijska sorpcija), što rezultira stvaranjem stabilnog hidrida i takve slitine čini pogodnima za čvrstofazno skladištenje vodika.

Na visokim prenaponima iskazuje se utjecaj apsorbiranog vodika na promjenu odnosa između elektronske gustoće stanja valentne vrpce i energije, kao i elektronske gustoće stanja na E_F :

- ▶ atomi vodika migriraju uglavnom prema Zr-bogatim mjestima u unutrašnjosti materijala, gdje njegovi s-elektroni hibridiziraju s d-vrpcom cirkonija
- ▶ pomak Fermijevog nivoa u područje manje elektronske gustoće stanja, kao i veća efektivna masa elektrona u novonastaloj s-d vrpici, imaju za posljedicu znatan **pad elektronske vodljivosti metalnog stakla**
- ▶ stoga se i **reakcija elektrokemijske desorpcije vodika odvija teže**, i kemijska desorpcija vodika postaje povoljniji proces, što može izazvati **povećanje Tafelovog nagiba** i gubitak linearnosti $\log j$ prema η ovisnosti na visokim katodnim potencijalima

ZAKLJUČCI

- U radu su istraživana elektrokatalitička svojstva $Zr_{100-y}Ni_y$ ($y = 60, 33$) i $Zr_{67}Co_{33}$ amorfnih slitina dobivenih ultrabrzim kaljenjem taline čistih metala Zr i Ni/Co.
- Katalitička djelotvornost za reakciju razvijanja vodika u lužnatom mediju, kao i utjecaj nastajanja oksida i hidrida na odvijanje te reakcije, studirani su u ovisnosti o sastavu slitine i kemijskoj aktivaciji površine elektrode.
- Korištene su *in-situ* mjerne tehnike ciklička voltametrijia (elektrokemijska spektroskopija), elektrokemijska impedancijska spektroskopija, kvazi-potenciostatska polarizacija, i *ex-situ* fotoelektronska spektroskopija X-zrakama.

- Rezultatima cikličke voltametrije određena su područja potencijala u kojima se odvijaju procesi razvijanja vodika i nastajanja aktivnih oksidnih faza.
- Određena su svojstva elektrokatalitički aktivne površine elektrode od nikla u području potencijala reverzibilnog formiranja i redukcije $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$.
- Na anodnim potencijalima pozitivnijim od $-0,67\text{ V}$ počinje se elektrokemijski ireverzibilno formirati $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, koji pasivira elektrodu.
 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ je poluvodič p-tipa i njegovo prisustvo na površini elektrode povećava prenapon za r.r.v.
- Pokazano je da je elektrokemijsko ponašanje metalnih stakala s velikim udjelom Ni slično ponašanju čistog nikla, uz izraženi pasivacijski utjecaj Zr.

- Na osnovi kinetičkih parametara normiranih na stvarne elektrodne površine, utvrđeno je da se r.r.v. na ispitivanim materijalima odvija Volmer-Heyrovsky mehanizmom, sa sporim stupnjem elektrokemijske desorpcije (reakcija Heyrovskog).
- Najbolja elektrokatalitička svojstva za r.r.v. u 1 mol dm⁻³ otopini NaOH pokazala je slitina sastava Zr₄₀Ni₆₀, zahvaljujući optimalnoj kombinaciji visoke elektronske gustoće valentne vrpce i hidridnih svojstava.
- Budući da vodikovi atomi većinom migriraju prema atomima Zr, sve do visokih koncentracija vodika u slitini, zapriječeno je stvaranje niklovog hidrida čime se dulje zadržava visoka aktivnost Ni 3d vrpce.

- Aktivnost Zr-metalnih stakala za reakciju razvijanja vodika znatno se povećava nakon kemijske aktivacije površine elektroda s $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HF}$

To povećanje aktivnosti, koje se očituje značajno većim gustoćama struje normiranim na geometrijsku površinu, nastaje uslijed povećanja aktivne površine elektroda zbog otapanja Zr i uklanjanja tankog ZrO_2 oksidnog sloja i istodobnog obogaćenja takvih visoko hrapavih (poroznih) površina s nakupinama metalnog nikla/kobalta.

- Pokazano je da elektronska struktura predstavlja temelj razumijevanja elektrokatalitičkih svojstava Zr-Ni slitina.

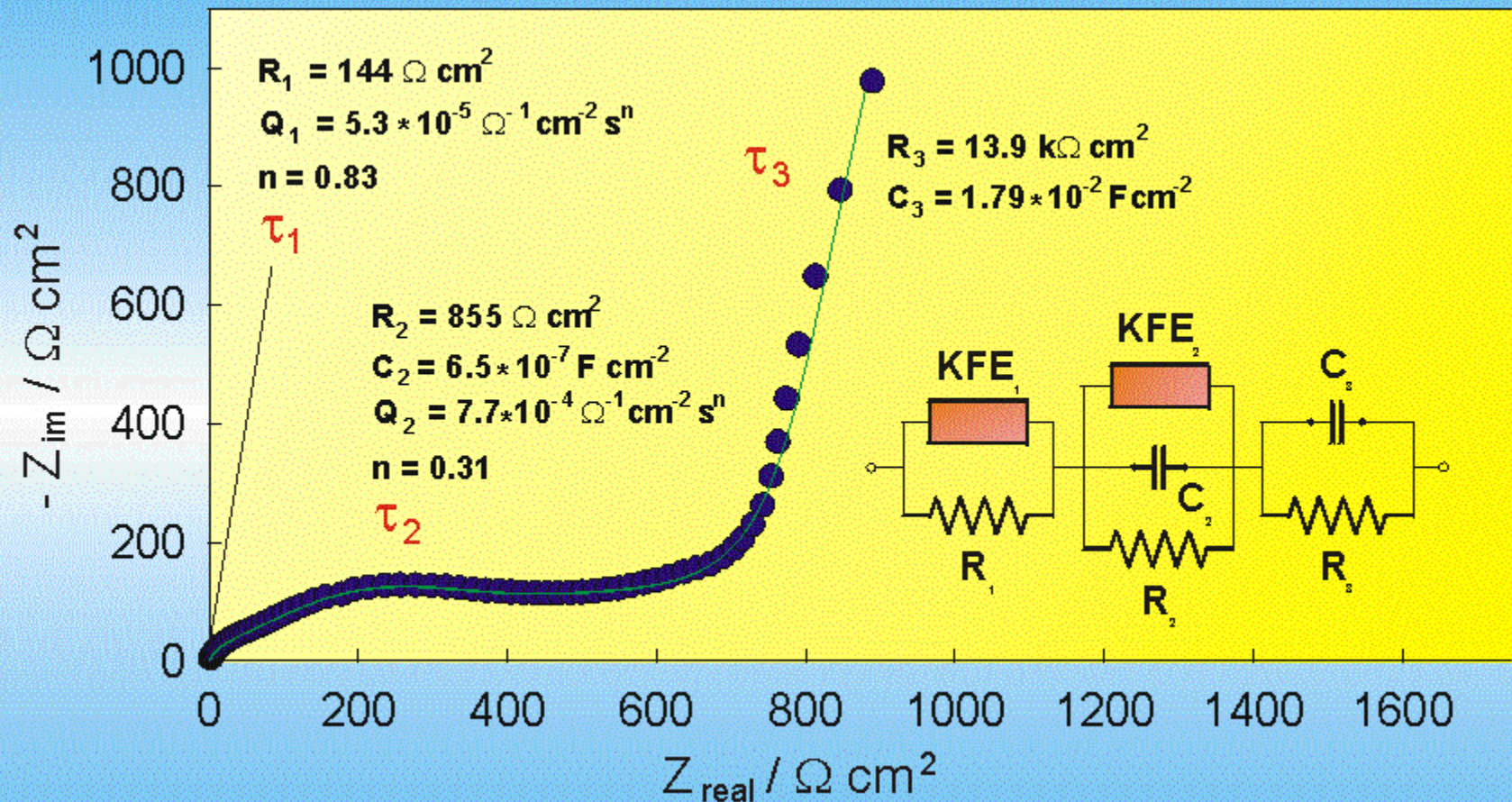
Mijenjanjem udjela rano / kasnog (hypo / hyper-d-elektronskog) prijelaznog metala u slitini, mijenja se njena elektronska struktura (i posljedično, jakost M-H veze) promjenom gustoće elektronskih stanja i udjela valentne vrpce svakog elementa na E_F .

Taj proces kreiranja gustoće stanja (po vrsti i veličini) na Fermijevom nivou omogućava dobivanje optimalne elektronske strukture slitine za danu primjenu, u istraživanom slučaju za visoku elektrokatalitičku aktivnost za reakciju razvijanja vodika ($Zr_{40}Ni_{60}$), ili suprotno, skladištenje vodika u obliku čvrstofaznog hidrida ($Zr_{67}Ni_{33}$).

Željeno smanjenje prenapona može se postići:

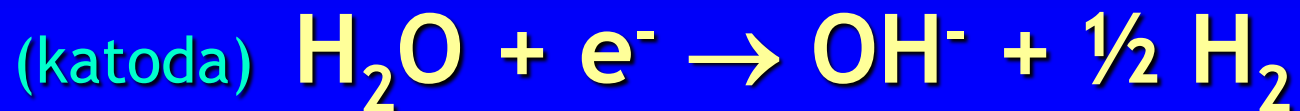
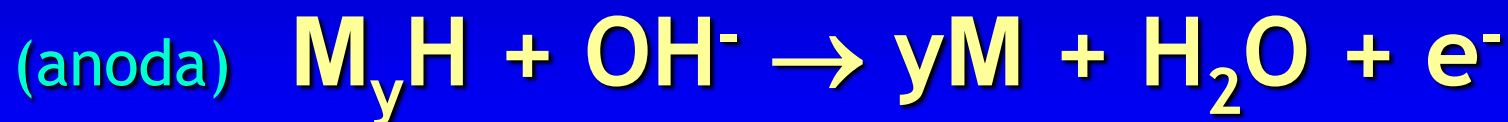
- ▶ izborom elektrodnog materijala, ili
- ▶ povećanjem aktivne površine elektrode

Impedancijski spektar elektrode od Zr na potencijalu otvorenog kruga, nakon izlaganja prenaponima za r.r.v.



- τ_3 - kapacitet i otpor oksidnog sloja na površini Zr elektrode
- τ_2 - oksidacijski proces razgradnje hidridne faze
- τ_1 - kapacitet dvosloja i otpor prijelazu naboja za r.r.v.

Prisutnost hidridne faze, omogućava spontani proces izbijanja na potencijalu otvorenog kruga, putem anodnih i katodnih reakcija:

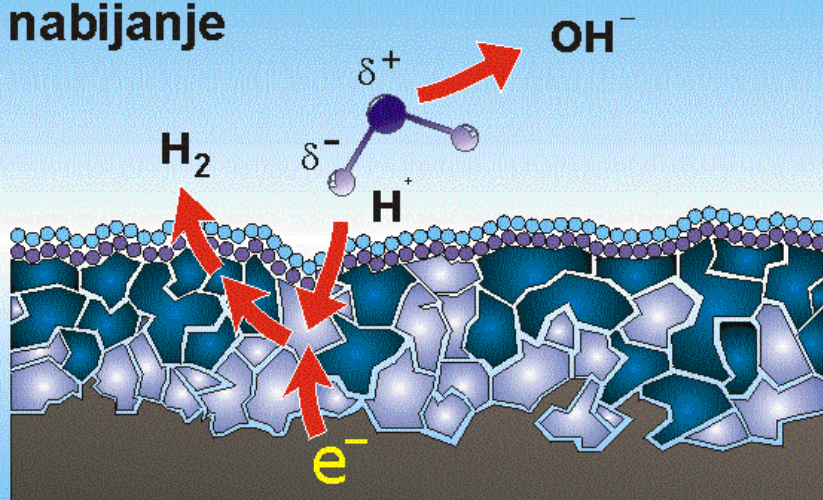


Proces su susljedni, kao u korozijskom tipu procesa, s ukupnom reakcijom dekompozicije M_yH koja se događa na zajedničkom, miješanom potencijalu,

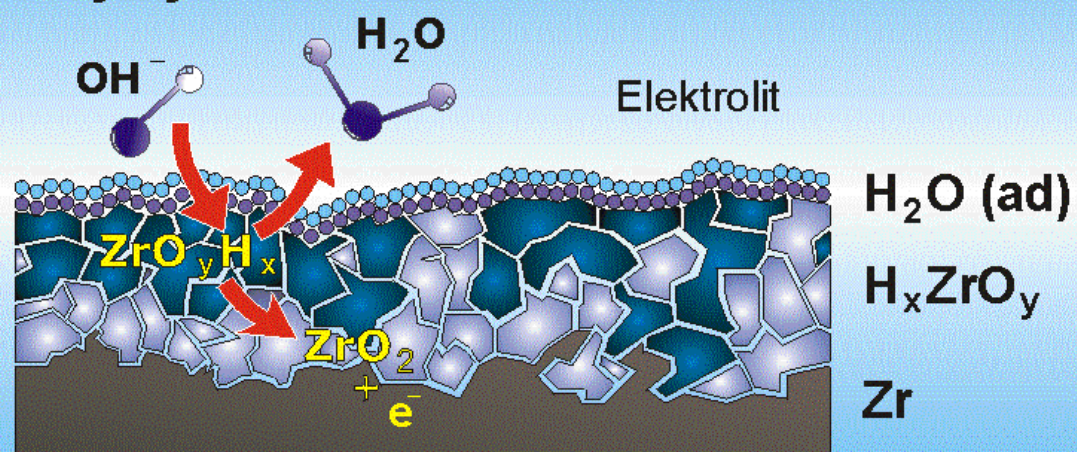
$E_{OK} = -0,25 \text{ V}$ prema ZKE.

Taj je proces jednak procesu izbijanja metal-hidridne elektrode u lužnatim otopinama.

nabijanje



izbijanje

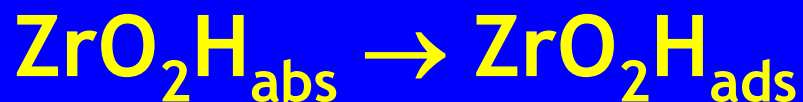


Hipotetski model strukture površinskog sloja na elektrodi od cirkonija za vrijeme odvijanja

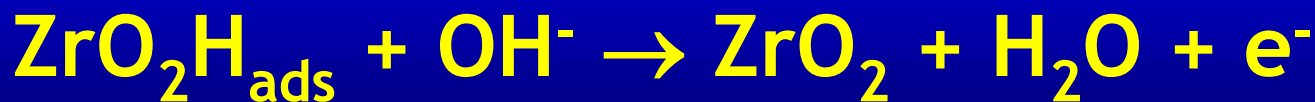
reakcije razvijanja vodika i reakcije oksidacije hidrida na potencijalu otvorenog kruga.

Proces desorpcije vodika (otpuštanje vodika iz oksida) za vrijeme izbivanja Zr elektrode, odvija se sljedećim koracima:

1) prijenos vodika difuzijom s mjesta apsorpcije blizu površine, ili iz unutrašnjosti faze, na mjesto adsorpcije na površini elektrode:



2) reakcija prijelaza naboja na površini elektrode, to jest, elektrokemijska oksidacija adsorbiranog vodika:



gdje OH^- dolazi iz elektrolita ili oksidnog sloja.

Kontinuirani prolazak struje kroz dvosloj na E_{OK} , uzrokuje izbijanje

kapaciteta dvosloja, C_{dl} ,

površinskog pseudokapaciteta, C_{ϕ} , i

dodatnog pseudokapaciteta, $C_{\phi,x}$ koji se javlja zbog potencijalno ovisnog udjela apsorbiranih vrsta u rešetki, x_H .

$C_{\phi,x}$ je u paraleli s C_{ϕ} , površinskim vodikovim pseudokapacitetom :

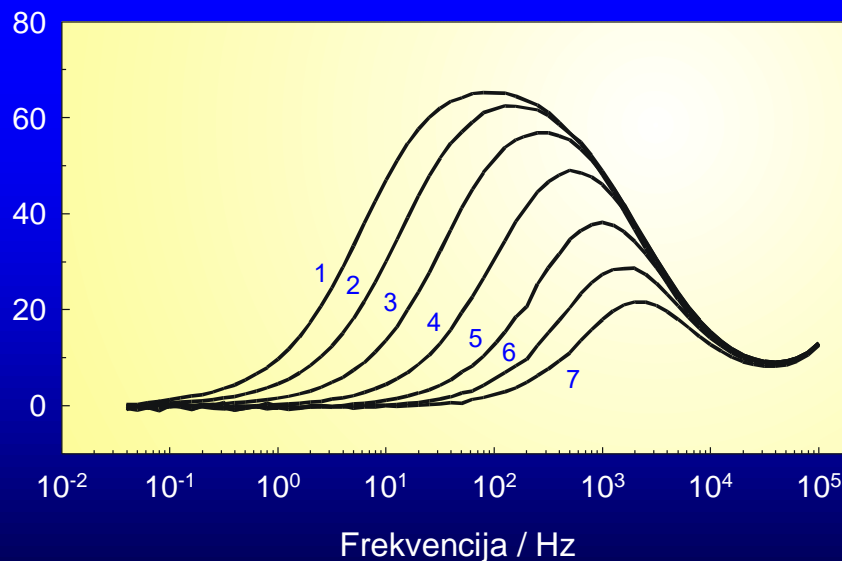
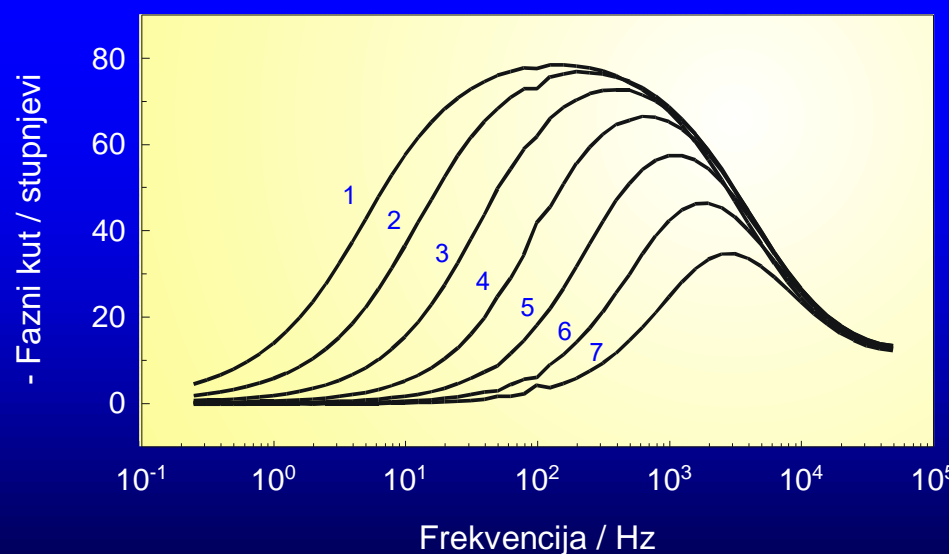
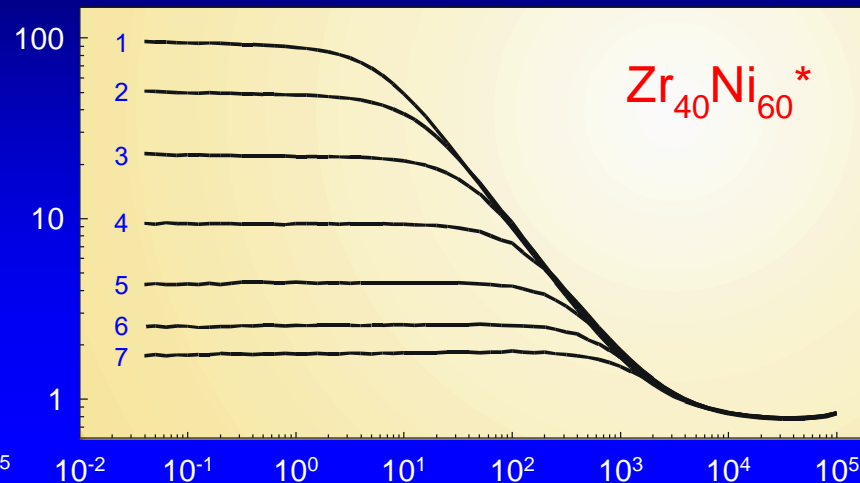
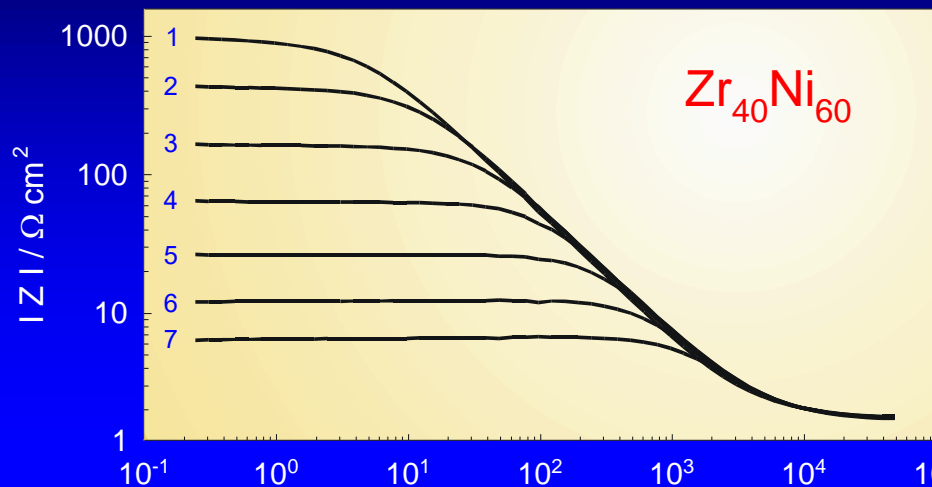
$$j(\eta) = -(C_{\phi,x} + C_{\phi}) d\eta / dt$$

- ▶ kapacitet dvosloja (τ_1) $C_{dl} = C1 \approx 50 \mu\text{F cm}^{-2}$
- ▶ površinski pseudokapacitet (τ_2)
 $C_{\phi} = C2 = 10^{-4} \mu\text{F cm}^{-2}$
- ▶ pseudokapacitet koji potječe od vodika
apsorbiranog u unutrašnjosti faze (τ_3)
 $C_{\phi,x} = C3 = 10^{-2} \mu\text{F cm}^{-2}$

$C_{f,x} \gg C_{dl}$, osim kada $x_H \rightarrow 0$ ili $x_H \rightarrow 1$

- ▶ Iako se **apsorpcijom vodika** (čvrstofazna otopina ili metalni hidrid) **umanjuje elektrokatalitička aktivnost za r.r.v., povećava se stabilnost elektrode po isključenju elektrolizera**
- ▶ Metalni hidrid se tada raspada i sprječava stvaranje oksida na površini elektrode, koji bi potom uzrokovao dodatni pad potencijala i veći utrošak energije pri radu elektrolizera

Utjecaj kemijske aktivacije površine Zr-Ni(Co) metalnih stakala s 1 mol dm^{-3} HF na r.r.v.



- Prenapon za r.r.v.: 0,1 (1); 0,15 (2); 0,2 (3) ... 0,35 (6) i 0,4 V (7)

Porast Tafelovih nagiba na visokim prenaponima za r.r.v. povezan je s apsorpcijom vodika i nastajanjem hidrida u površinskom sloju elektroda.

Formiranje hidrida mijenja elektronsku strukturu osnovnog metala što može imati za posljedicu promjenu reakcijskog puta, pa se tako, na visokim prenaponima razvijanje vodika može odvijati reakcijom kemijske desorpcije (Tafelova reakcija), koja može biti spori stupanj ukupne reakcije.

Budući da reakcija kemijske desorpcije nije ovisna o potencijalu, Tafelov nagib može poprimiti bilo koju vrijednost.