

Uticaj ultrazvuka na elektrohemijsko izdvajanje vodonika na različitim elektrodama

U ovom radu ispitivan je uticaj ultrazvuka na elektrohemijsko izdvajanje vodonika iz hloridno kiselih rastvora na sledećim materijalima: Al, Pt, Fe, Cu, W i grafitu. Koncentracije hlorovodonične kiseline su bile 0.001, 0.005 i 0.01 molL⁻¹. Snimljene su I-E krive za sve korišćene elektrodne materijale i navedene koncentracije kiseline u tihim uslovima, kao i pri dejstvu ultrazvuka. Rezultati su pokazali da ultrazvuk ima višestruko dejstvo na elektrodne procese, koji zavisi od uslova u sistemu. Primećene su i analizirane pojave pomeranja skoka krive zavisnosti gustine struje od nadnapona, pojava karakterističnog platoa na I-E krivama i povećanje struje elektrolize na nekim elektrodama, kao i pomeranje ravnotežog potencijala radne elektrode u odnosu na iste u tihim uslovima. Ove pojave su još uvek nedovoljno istražene i daju mogućnost za dalje ispitivanje.

Uvod

Elektrohemijsko dobijanje vodonika elektrolizom vodenih rastvora je jedan od najvažnijih industrijskih elektrohemijskih procesa i zato je dobro proučeno i teorijski objašnjeno. Vodonik se koristi u metalurgiji za proizvodnju ruda i za lemljenje, u naftnoj industriji, u proizvodnji fosilnih goriva, kao raketno gorivo, za pokretanje generatora, u prehrambenoj industriji, u hemijskoj industriji itd. Zbog velike primene vodonika, svaka ušteda na njegovom dobijanju je od velikog značaja.

Poznato je da se kao spori stupanj u reakciji izdvajanja vodonika mogu javiti tri elementarne reakcije koje se opisuju različitim vrednostima kinetičkih parametara:

1. $H^+ + e \rightleftharpoons H_{ads}$ (reakcija Folmera)
2. $2H_{ads} \rightleftharpoons 2H$ (reakcija Tafela)
3. $H_{ads} + H^+ \rightleftharpoons H_2$ (reakcija Hejrovskog)

Koja od ove tri reakcije se javlja kao spori stupanj zavisi od uslova u sistemu i, u velikoj meri, od vrste elektrodnog materijala, dok brzina reakcije zavisi, između ostalog, od stanja površine elektrode (Mentus 2001).

Aleksandra Dumić (1988), Krupanj, Luke Stevića b.b, učenica 3. razreda Srednje škole u Krupnju

Miloš Baljžović (1989), Leskovac, Strahinjića Bana 2/7, učenik 2. razreda Gimnazije u Leskovcu

*MENTOR:
Igor Pašti, student III godine Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu*

Ultrazvuk koji se koristi u hemiji ima frekvenciju od 20 do 100 kHz. Zbog velike talasne dužine on ne deluje direktno na molekule već izaziva kavitacije - male i izrazito nestabilne šupljine u tečnosti. Uslov za formiranje kavitacije je prisustvo primesa u tečnosti. Kavitacije koje se formiraju pod dejstvom ultrazvuka rastu do kritične veličine koja zavisi od frekvencije primenjenog ultrazvuka (za 20 kHz kritični radijus je 170 μm), a zatim naglo implodiraju dovodeći, lokalno, do ekstremnih vrednosti pritiska (nekoliko stotina atmosfera) i temperature (oko 5500°C za gas u kavitaciji i 2100°C za tečnost oko kavitacije). Pod ovim uslovima dolazi do brojnih reakcija, pa oblast oko implodirane kavitacije predstavlja malo, ali hemijski vrlo uzburkano područje. Od formiranja kavitacije pa do njene implozije prolazi oko 0.5 ms, pa su brzine zagrevanja i hlađenja oko milion stepeni u sekundi. U slučaju da je kavitacija formirana na površini čvrste faze uronjene u tečnost, implozija kavitacije nije simetrična. Metodom fleš-fotomikrografije visoke brzine nađeno je da u ovom slučaju dolazi do formiranja mlaza tečnosti (eng. hammer-jet) usmerenog ka površini čvrste faze koji se kreće brzinom od oko 400 kmh^{-1} , a kao krajnji rezultat ponovo imamo lokalno zagrevanje i visoke vrednosti pritiska. Na opisan način ultrazvuk uklanja pasivizirane slojeve na inertnim materijalima i tako omogućava veću površinu na kojoj se dešava reakcija (Suslick 1989). Takođe, poznato je da primena ultrazvuka u elektrohemijским sistemima značajno utiče na procese koji se odigravaju unutar sistema: povećava pokretljivost prisutnih vrsta i ubrzava transport mase (Holt *et al.* 2001), menja koncentracione gradijente, kontinualno aktivira površinu, čisti površinu elektrode i utiče na desorpciju nastalih reakcionih proizvoda, sonohemijski generiše reakcione vrste koje dalje reaguju elektrohemijski (Iordache *et al.* 2004), a utvrđeno je da utiče i na brzinu samog elementarnog procesa prenosa naelektrisanja kroz površinu elektrode u određenim tipovima sistema (Kobayashi *et al.* 2000; Kobayashi *et al.* 2001).

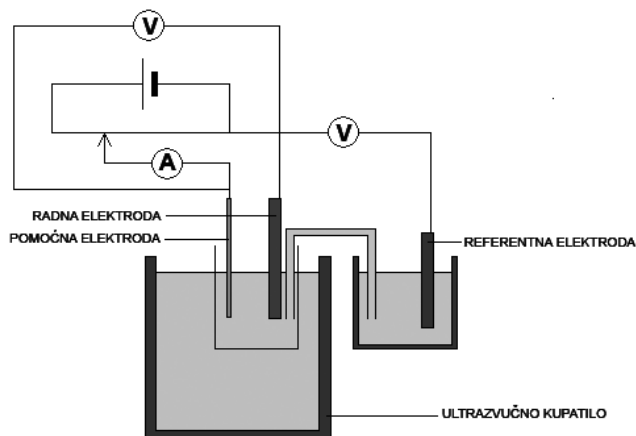
Cilj ovog istraživanja bio je da se ispita uticaj ultrazvuka na elektrohemijsko izdvajanje vodonika na sledećim materijalima: Al, Pb, Fe, Cu, W i grafitu.

Materijal i metode

Hemikalije. U radu su korišćene hemikalije p.a. čistoće. Rastvori hlorovodonične kiseline (Fluka) koncentracija $(1.000.05)10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, $(5.000.05)10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ i $(1.000.05)10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ napravljeni su u zasićenom kalijum-hloridu (Fluka).

Aparatura i pribor:

- izvor jednosmernog napona
- voltmetri
- miliampermetar



Slika 1.
Aparatura korišćena u
eksperimentu

Figure 1.
Experimental setup

- ultrazvučno kupatilo (43KHz) Quantrex 210H L&R ULTRASONICS, USA
- čaše
- odmerni sudovi
- soni most
- kalomelova i platinska elektroda
- Al, Fe, Pb, Cu, W, grafit (za pravljenje radne elektrode)

Tok eksperimenta. Aparatura je povezana prema šemi prikazanoj na slici 1. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda, a kao pomoćna elektroda korišćena je platinska žica. U toku elektrolize beležene su vrednosti napona između radne i referentne, odnosno radne i pomoćne elektrode, kao i jačina struje elektrolize, koja je prevođena u gustinu struje elektrolize zbog različitih površina elektroda. Elektrolize su ponavljane za svaku od tri koncentracije HCl po dva puta (bez i sa dejstvom ultrazvuka). Između elektroliza, radna elektroda je čišćena, dok je geometrija eksperimenta održavana stalnom. Na osnovu dobijenih podataka crtane su, a zatim i upoređivane I-E krive (krive zavisnosti jačine struje od napona).

Rezultati i diskusija

Pod uticajem ultrazvuka na I-E krivama su uočene sledeće promene u odnosu na iste snimljene u tihim uslovima:

- pomeranje skoka krive zavisnosti gustine struje od nadnapona
- pojava karakterističnog platoa na I-E krivama i veće struje elektrolize na nekim elektrodama

Pomeranje ravnotežnog potencijala radne elektrode

Pomeranje skoka krive zavisnosti gustine struje od nadnapona. Na slici 2 prikazani su grafici zavisnosti gustine struje od nadnapona za sve

ispitivane elektrode. Može se primetiti da se skok pomera udesno kod Pb, Cu i grafita na svim koncentracijama, Al i W na svim koncentracijama osim na najvećoj gde se pomera ulevo i Fe na najmanjoj koncentraciji gde se, takođe, pomera ulevo. Skok krive se nejednako pomera u zavisnosti od elektrode i koncentracije kiseline. Pomeraj je najizrazitiji kod bakra, a opada u sledećem nizu: Cu, Fe, Pb, Al, W, grafit.

Različit nagib krive kod volframa u odnosu na ostale elektrodne materijale objašnjava se specifičnom adsorpcijom vodonika na volframu.

Iako su promene u prisustvu ultrazvuka očigledne, opšti zaključak se na osnovu dobijenih rezultata ne može doneti. Kako je izdvajanje kiseonika veoma spora reakcija, pretpostavka je da su pomeranja skoka struje ka (u najvećem broju slučajeva) većim nadnaponima indirektna posledica promena izazvanih na anodi pod dejstvom ultrazvuka. Za proveru ove hipoteze predlažemo snimanje I-E krivih na takav način da pomoćna elektroda bude van ultrazvučnog kupatila. Na ovaj način promene na I-E krivama bile bi izazvane jedino dejstvom ultrazvuka na radnu elektrodu (katodnu) i procese na njoj.

Pojava karakterističnog platoa na I-E krivama i veće struje elektrolize na nekim elektrodama. Plato se javlja najizrazitije kod volframa, zatim kod olova i grafita na svim koncentracijama kiseline dok je kod gvožđa uočen pri najvećoj koncentraciji kiseline (slika 3). Pojava platoa, za koji je utvrđeno da raste s povećanjem koncentracije kiseline, karakteristična je za sono-elektrohemijske eksperimente, ali zvanično nije objašnjena (Marken *et al.* 1998). Naša pretpostavka je da se plato može javiti iz više razloga:

1) Zbog dejstva ultrazvuka na dvojni električni sloj (DES). Pretpostavka je da ultrazvuk smanjuje debljinu DES u periodu dok napon na elektrodama nije dovoljno veliki da čvrsto drži jone uz elektrodu. Kad napon dovoljno poraste, kriva počinje da raste istim nagibom kao kriva zabeležena bez ultrazvuka. Ovakva pretpostavka bi opravdala javljanje platoa samo na nekim elektrodama, pošto je na određenim materijalima moguća specifična (kontaktna) adsorpcija (Bockris *et al.* 1974). U tom slučaju ultrazvuk ne bi mogao značajno da smanji debljinu dvojnog električnog sloja, pa bi pojava platoa izostala. Da ultrazvuk utiče na DES i njegov kapacitet, pokazano je u u radovima Kobayashi-žja i saradnika metodom faradejske impedanse, iako nije utvrđen mehanizam ovog dejstva.

2) Zbog dejstva ultrazvuka na hidracioni omotač jona. Ultrazvuk, verovatno, utiče tako što razara hidracioni omotač jona što jonu omogućava da lakše, brže i bliže pride elektrodnoj površini (Kobayashi *et al.* 2001; Kobayashi *et al.* 2003). Povećanje napona i u ovom slučaju istovetno utiče na krivu jer, pri dovoljno visokim naponima, entalpija hidratacije H^+ jona prestaje da bude ograničavajući faktor brzine reakcije.

Slika 2.
Zavisnosti gustine
struje od nadnapona
radne elektrode.

Figure 2.
Power density
dependent on the
working electrode
overpotential.

Slika 3.

Grafici zavisnosti gustine struje od napona između radne i pomoćne elektrode. S leva na desno:

W – 0.001M, 0.005M, 0.01M

Pb – 0.001M, 0.005M, 0.01M

grafit – 0.001M, 0.005M, 0.01M

Fe – 0.01M

Figure 3.

Curves showing dependance of power density on potential between working and auxiliar electrode. Left to right:

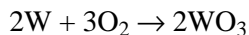
W – 0.001M, 0.005M, 0.01M

Pb – 0.001M, 0.005M, 0.01M

graphite – 0.001M, 0.005M, 0.01M

Fe – 0.01M

3) Zbog uklanjanja pasivizirajućeg sloja sa površine elektrode. U svetlu ove pretpostavke, a na osnovu dobijenih I-E krivih može se zaključiti da je ultrazvuk značajan pri malim naponima, dok pri velikim dolazi do proboja pasivizirajućeg sloja, slično probijanju kondenzatora. Primer pasivizacije volframove elektrode dat je reakcijom:

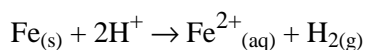


Ova pretpostavka, s druge strane, ne objašnjava pojavu platoa na grafitnoj elektrodi (slika 3) koja se ne pasivizira, dok se postavlja pitanje izostanka platoa na Al elektrodi koja se pasivizira. Ukoliko se ova pretpostavka ispostavi kao tačna, plato na grafitnoj elektrodi bi se mogao objasniti prisustvom određenih primesa u materijalu elektrode. Odsustvo platoa na Al elektrodi bi se moglo objasniti ukoliko se pretpostavi da je oksidni sloj na površini aluminijuma izrazito kompaktan zbog čega ga ultrazvuk ne bi mogao razoriti.

Ipak, kao najverovatniji razlog pojave platoa na I-E krivama čini se složeno međudejstvo sva tri predložena uzroka.

Ponašanje gvozdene elektrode je posebno zanimljivo, s obzirom na to da se plato javlja samo pri najvećoj koncentraciji HCl korišćene u eksperimentu.

S obzirom na to da gvožđe reaguje sa neoksidujućim kiselinama (u ovom slučaju sa HCl) oksidujući se do Fe^{2+} :



dolazi do njegovog pasiviziranja zbog nastanka hidratisanog gvožđe(II)-hlorida (Filipović, Lipanović 1982). Pri najvećoj koncentraciji kiseline (kada nastaje najveća količina pasivizirajućeg materijala) javlja se plato na krivoj zabeleženoj u eksperimentu sa ultrazvukom. Ova kriva se pri većim naponima približava krivoj koja je zabeležena bez dejstva ultrazvuka jer tada, po pretpostavci, dolazi do proboja pasivizirajućeg sloja.

Nađeno je da se u određenim slučajevima (kod volframa i olova na svim i gvožđa i ugljenika pri većim koncentracijama kiseline) za iste vrednosti napona između radne i pomoćne elektrode, dobijaju veće struje elektrolize (slika 3) u odnosu na iste u tihim uslovima. Ova činjenica ukazuje na mogućnosti uštede energije pri industrijskom dobijanju vodonika, ali je u vezi sa ovim aspektom primene ultrazvuka potrebno sprovesti detaljnija istraživanja.

Pomeranje ravnotežnog potencijala radne elektrode

Na dobijenim krivama uočeno je pomeranje ravnotežnog potencijala radne elektrode u odnosu na isti u tihim uslovima, koje je izračunato po formuli: $\Delta E_r = (E_r)_{ultraz} - (E_r)_{tiho}$, gde je ΔE_r promena ravnotežnog poten-

cijala, $(E_r)_{\text{ultraz}}$ ravnotežni potencijal radne elektrode pod dejstvom ultrazvuka i $(E_r)_{\text{tihu}}$ ravnotežni potencijal radne elektrode bez dejstva ultrazvuka. Rezultati su dati u tabeli 1.

Tabela 1. Promene ravnotežnog potencijala (ΔE_r) radne elektrode u odnosu na ravnotežni potencijal u tihim uslovima [mV]

koncentracija HCl [mol/L]	radne elektrode					
	Al	Pb	Cu	Fe	W	grafit
0.001	-225	-73	-788	-9	-308	-114
0.005	-279	-278	-898	-214	-173	-14
0.01	-13	-176	-822	-101	-27	-41

Greška merenja iznosila je 0.02 mV

Pojavu promene ravnotežnog potencijala ($\Delta E_r = -80$ mV) uočio je i Kobayashi sa saradnicima (2003) na bakarnoj elektrodi pri čemu je elektrolit bio $0.5 \text{ molL}^{-1} \text{ CuSO}_4 + 0.5 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Slično ponašanje ispitivanih elektroda ukazuje da bi ovo mogla biti opšta sono-elektrohemijska pojava. Kako je ravnotežni potencijal elektrode moguće dovesti u vezu sa konstantama brzine katodnog i anodnog procesa (Šušić 1980), da se pretpostavi da bi ultrazvuk mogao da menja ravnotežni potencijal ako utiče na brzinu elementarnog akta prenosa naelektrisanja i/ili druge procese koji mu prethode ili ga slede.

Zaključak

Ovo istraživanje preliminarnog karaktera je pokazalo da upotreba ultrazvuka pri elektrohemijskom izdvajanju vodonika ima različite posledice: izaziva promene u polarizaciji elektrode u odnosu na tihe uslove, menja tok I-E krivih dovodeći do pojave platoa pri određenim uslovima, vodi ka većim strujama elektrolize i menja ravnotežne potencijale radne elektrode. Sve uočene promene zavise od tipa elektrode i sastava ispitivanog sistema, ali stroge pravilnosti nisu uočene. Može se zaključiti da su razlike među rezultatima dobijenim pri merenju sa različitim elektrodama nastale kao posledica razlike u njihovoj reaktivnosti ali je zbog složenosti ovih sistema i još uvek nedovoljno razvijene opšte teorije delovanja ultrazvuka u hemijskim sistemima dublja analiza izuzetno teška.

Zahvalnost. Zahvaljujemo se dr Draganu Manojloviću sa Hemijskog fakulteta u Beogradu na korisnim savetima i sugestijama.

Literatura

- Bockris J. O'M., Bonciocat N., Gutmann F. 1974. *An Introduction to Electrochemical Science*. London: Wykeham Publications LTD
- Bockris J. O'M., Khan S. U. 1993. *Surface Electrochemistry*. New York: Plenum Press
- Ball J.C., Compton R. G. 1999. *Electrochemistry*, **67**: 912.
- Filipović I., Lipanović S. 1982. *Opća i anorganska hemija*. Zagreb: Školska knjiga
- Holt K. B., Campo J. D., Foord J. S., Compton R. G. 2001. *J. Electroanal. Chem.*, **513**: 94.
- Iordache I., Nechita M. T., Rosca I., Aelenei N. 2004. *Turkish. J. Eng. Env. Sci.*, **28**: 377
- Kobayashi K., Chiba A., Minami N. 2000. *Ultrasonics*, **38**: 676.
- Kobayashi K., Chiba A., Tsuzuki K., and Okada H. 2003. The effects of ultrasound on cathodic and anodic electrode reactions in acid copper systems. *WCU 2003 Proceedings*, Paris, september 7-10, 2003. Dostupno na: www.sfa.asso.fr/wcu2003/procs/website/articles/000244.pdf
- Kobayashi K., Chiba A., Tsuzuki K. and Minami N. 2001. The Effects of ultrasound on faradaic processes and the interfaces of metal-electrolyte in copper electrodeposition systems. In *Proceedings of the 17th International Congress on Acoustics*. Rome, pp. 393-394.
- Marken F., Compton R. G., 1998. *Electrochimica Acta*, **43**: 2157.
- Mentus S. 2001. *Elektrohemijska*. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju.
- Suslick S. K. 1989. The Chemical Effects of Ultrasound. *Scientific American*, **260** (2): 62
- Šušić M. 1980. *Elektrohemijska*. Beograd: Naučna knjiga

Miloš Baljžović and Aleksandra Dumić

Influence of the Ultrasound on Electrochemical Producing of Hydrogen on Different Electrodes

The aim of this project was to investigate the influence of the ultrasound on electrochemical production of hydrogen on different electrodes. The ultrasound used in chemistry has the frequency between 20 and 100 kHz. Because of the high wavelength, it does not effect molecules directly, but causes cavitation. Cavities expand and implode causing a sharp shock wave with extreme local values of temperature (about 5800 K of gas inside the cavity, and 2400 K of liquid around the cavity) and pressure (several hundreds of atmospheres). The ultrasound removes layers which cover surfaces of different materials giving a bigger reactive surface. Also, it is well known that applying the ultrasound in electrochemical systems affects

processes inside the system: movement of species, mass transport (Holt *et al.* 2001), alteration of concentration gradients, continuous activation of the electrode surface, cleaning and abrading effects upon an electrode surface and products desorption, sonochemical formation of species that react electrochemically (Iordache *et al.* 2004). It was also found that it affects the rate of the elementary step of charge transfer through the electrode surface in certain systems (Kobayashi *et al.* 2000).

The system was formed as shown in Figure 1. As a referent electrode, we used a saturated calomel electrode and as an auxiliary electrode, a platinum wire is used. We worked with three concentrations of hydrochloric acid: 0.001M, 0.005M and 0.01M. As a working electrode we used six different materials: Al, Pt, Fe, Cu, W and graphite. Electrolysis were repeated for every working electrode and each concentration of acid two times – with and without the ultrasound. Between electrolysis, electrodes were cleaned, while the geometry of the experiment was held constant. We have measured the current density, potential difference between working and referent electrode, and between the working and auxiliary electrode. The results were used to draw I-E curves.

The influence of the ultrasound was detected on I-E curves by many effects: moving of jump of curve(s) showing dependence of current density on overpotential, appearing of plateaus on curves showing dependence of current density on the potential between working and auxiliary electrodes, moving of curve showing dependence of current density on potential between working and auxiliary electrode above the same curve in silent conditions and changes of equilibrium potential of electrode to lower currency.

Moving of jump of curve(s) showing dependence of current density on overpotential (Figure 2). On almost all curves, the jump moved to the right. Intensity of movement is decreasing in the following order: Cu, Fe, Pb, Al, W, graphite.

Appearing of plateau on curves showing dependence of current density on potential between working and auxiliary electrode (Figure 3). Appearance of the plateau is still not explained. (Our) Assumption is that the plateau appears because of the effect of the ultrasound on the electrical double layer (EDL), because of the effect of the ultrasound on the hydration layer, because of the electrode passivation, or because of a complex combination of all three effects.

Moving of curve showing dependence of current density on potential between working and auxiliary electrodes above the same curve in silent conditions. During the work on W and Pb electrodes (on all acid concentrations), and on Fe and graphite electrodes only on two higher acid concentrations, we got a higher current density for the same potential be-

tween working and auxiliary electrodes. This data has great technological importance because it can provide spending less energy for hydrogen production.

Moving of equilibrium potential of electrode to lower currency. On the curves we noticed a moving of equilibrium potential of electrodes to a lower currency. Kobayashi (and assistants) also noticed this (2003). It shows that this could be a general sonoelectrochemical appearance.

The final conclusion is that the differences between the results when using different electrode materials appear as a consequence of their reactivity. Because of the complexity of the studied systems and an insufficiently developed theory of ultrasound effects, it is not possible to perform an in-depth analysis.

