

ЛИТЕРАТУРА

1. Основи аналітичної хімії / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева [и др.] / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1996. – 461 с.
2. Коренман И. М. Аналітична хімія малих концентрацій / И. М. Коренман. – М.: Хімія, 1967. – 168 с.
3. Булатов М. И. Практичне керівництво по фотоколориметричним і спектрофотометричним методам аналізу / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – Л.: Хімія, 1968. – 384 с.
4. Шарло Г. Методи аналітичної хімії / Г. Шарло ; пер. с франц. – М.: Хімія, 1965. – С.94–125.
5. Бырко В. М. Дитіокарбамати / В. М. Бырко. – М.: Наука, 1984. – 342 с.
6. Фролов Ю. Г. Курс колоїдної хімії / Ю. Г. Фролов. – М.: Хімія, 1982. – С.325–354.
7. Усатенко Ю. И. Спектрофотометричне дослідження производних димеркаптопирона для визначення висмуту / Ю. И. Усатенко, А. М. Аришкевич, А. Г. Ахметшин // Журнал аналітичної хімії. – 1965. – Т. 20, Вып.4. – С.462–469.
8. Усатенко Ю. И. Екстракційно-фотометричне визначення мікроколичеств висмуту / Ю. И. Усатенко, А. М. Аришкевич, А. Г. Ахметшин // Заводська лабораторія. – 1965. – Т.31, Вып.7. – С. 768–790.
9. Електрометричне визначення Купруму (II) і Ніколу (II) при їх одночасній присутності в об'єктах аналізу / А. Є. Демид, Д. О. Польовий, А. Г. Ахметшин [та ін.] // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2004. – Вып. 8. – С. 41–47.

Поступило до редакції 26.05.2009 р.

*О.А. Лут, О.П. Шевченко, Д.В. Панасенко
Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького*

УДК 544.654.076.324.4

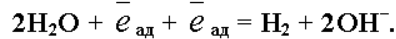
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ПРОЦЕС ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА НАНОСТРУКТУРОВАНІЙ ПОВЕРХНІ НІКЕЛЮ

В недалекому майбутньому на зміну таким енергоносіям, як природний газ і нафта, може прийти найбільш розповсюджений елемент у Всесвіті - водень. Водень за своїми властивостями унікальний енергоносіє, і, що особливо його виділяє серед інших – екологічна безпека застосування та універсальність використання [1, 2]. Для України водень є перспективним паливом, яке в майбутньому, в умовах жорсткого дотримання вимог техніки безпеки, може замінити вуглеводневі джерела енергії та зменшити рівень енергетичної залежності країни. Реалізація цього напрямку є досить тривалим процесом, тому її потрібно починати вже сьогодні.

Одним з відомих методів одержання водню в промисловості є електроліз води, але суттєвим недоліком такого методу є значний рівень споживання електроенергії. Усунути цей недолік можливо за рахунок зменшення густини струму з використанням більш активних електродних матеріалів та підбору оптимального складу розчину. Підвищення активності електродів можливе шляхом надання поверхні нових фізико-хімічних властивостей: отримання комбінованих електродів на основі різних металів, які характеризуються значною каталітичною активністю; створення наноструктурованої поверхні з рідкоземельних та дорогоцінних металів, які мають значну селективність щодо процесу виділення водню, використавши наявні в Україні значні поклади цирконієвих руд, рідкоземельних елементів та промисловості з їх переробки.

Відомо, що електродні процеси відбуваються в межах тонкого поверхневого шару на межі електрод – йонна система, де виникає подвійний електричний шар. Тому механізм електродних процесів не може бути зрозумілим без з'ясування структури цього шару. Теорія подвійного електричного шару добре описує його природу і будову для ідеально гладкого, наприклад, ртутного електрода [3]. Внаслідок неоднорідності поверхні будова подвійного електричного шару для наноструктурованої поверхні буде значно складнішою, так як величина хімічного потенціалу на вершинах виступів, ребрах, тощо буде набагато більшою від його значення у впадинах, на рівній поверхні і навіть на бокових стінках виступів.

Проведені попередні дослідження електрохімічного виділення водню на наноструктурованих металевих електродах типу кластер-глобула-поверхня [4] показали їх високу ефективність до даного процесу за рахунок низької роботи виходу електронів [5]. В цьому випадку робота виходу електрона досягає такого значення, за якого вони переходять у рідку фазу. В подвійному електричному шарі електрони захоплюються молекулами води або йонами гідроксонію і мігрують у глибину розчину. При цьому утворення водню проходить на певній віддалі від гостряка за схемою [4]:



На швидкість електрохімічного процесу виділення водню суттєво впливає ступінь гідратації йонів, наявність сторонніх йонів, які змінюють структуру подвійного електричного шару та впливають на процес сольватації і змочування поверхні кластера.

В промисловості водень електрохімічним шляхом одержують з водних лужних розчинів із застосуванням нікелевих електродів. В роботі [6] проведені детальні дослідження перенапруги водню на гладкому нікелевому катоді в лужних середовищах і зафіксовано, що з підвищенням концентрації лугу значення перенапруги зменшується. Показано також, що введення в розчин натрій хлориду веде до певного зниження перенапруги виділення водню, а це відбувається тим більше, чим менша концентрація лугу.

Тому враховуючи особливість будови поверхні з гострійними наноструктурами нікелю [7], метою даної роботи було дослідження впливу калій хлориду на процес електрохімічного виділення водню в розчинах з різною концентрацією калій гідроксиду та розрахувати коефіцієнти Тафеля для даного процесу.

Експериментальні результати і їх обговорення

Для одержання потенціодинамічних кривих використали потенціостат ПИ-50-1.1, з програматором ПР-8. Потенціал катода змінювався за лінійним законом, розгортка потенціалу складала $0 \div -1.5$ В, швидкість накладання потенціалу була в межах $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ В/с. Силу струму і потенціал електрода реєстрували за допомогою комп'ютера, для чого була спеціально розроблена комп'ютерна програма Science Plotter. Видима поверхня робочого електрода складала $0.2373 \cdot 10^{-4}$ м². Як допоміжний електрод використовувалась платинована платинова пластинка з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4}$ м². Електродом порівняння був вибраний насичений аргентум-хлоридний електрод. Катод в комірці розташовувався горизонтально, анод вертикально. Експериментальні дослідження проводились без примусового перемішування розчину при 293 ± 3 К. Розчини готували на бідистильованій воді. Усі дослідження проводили в інертному аргоновому середовищі, розчинений кисень з розчину видаляли, пропускаючи високочистий аргон впродовж 15 хв. При проведенні досліджень на наноструктурованій поверхні нікелю потенціодинамічні криві одержували в межах значень рН від 9 до 12.

Одержання водню електрохімічним шляхом супроводжується утворенням нової фази - бульбашок газу. Такі реакції відрізняються низкою особливостей, порівняно з реакціями за відсутності такої фази. На бульбашку, яка утворюється на горизонтальній поверхні металу діють різні сили [8]. Так, сила прилипання бульбашки F_{σ} , з якою вона утримується на поверхні електрода, діє по периметру прикріплення бульбашки і дорівнює добутку величини цього периметру π_a на значення вертикальної складової поверхневого натягу $\sigma_{23} \cdot \sin \theta$. Відрив бульбашки визначається величиною гідростатичної сили підймання F_a . Розмір бульбашки буде визначатись значенням величин цих сил, а вони, в свою чергу, будуть залежати від міри змочування поверхні електроду. Розряд на масивах гострійних структур буде насамперед відбуватись саме на вершинах гостряків утвореної металеві структури, де в першу чергу робота виходу електрона досягає значень, достатніх для переходу до молекул води. Як зазначено вище, потенціал гостряка має максимальне значення на вершині і мінімальне – біля основи, тому і змочуваність такого елемента структури буде максимальною на його вершині. Здавалось би, що бульбашки водню, які утворюються на вершинах гостряків, повинні бути малого розміру. Проте, проведені дослідження показують, що розміри таких бульбашок не менші тих, які утворюються на гладкій поверхні. Причина цього явища пов'язана з тим, що на вершині гостряка граничний розмір бульбашки буде визначатись не лише крайовим кутом змочування, а і величиною кута між лініями висоти і утворюючої конуса. Як показано [8], радіус бульбашки водню, яка утворюється на поверхні гладкого електрода при електролізі розчину лугу, знаходиться в межах $5-8 \cdot 10^{-5}$ м. За таких розмірів бульбашок їх число на одиниці площі буде співмірне з числом гострійних елементів на поверхні електрода.

На основі проведених досліджень зроблений висновок, що процес розкладу води з утворенням газоподібної водневої фази проходить практично лише на вершинах кластерних елементів гострійної структури.

Коли метал не контактує з розчином, електрохімічні потенціали йонів в металі і в розчині не рівні між собою: $\bar{\mu}_i^m \neq \bar{\mu}_i^p$. Після деякого часу контакту металу з розчином, коли настає стан рівноваги значення $\bar{\mu}_i^m$ і $\bar{\mu}_i^p$ вирівнюються і залишаються однаковими для будь-якої точки ідеально гладкої поверхні. Для наноструктурованої поверхні така рівність теж спостерігатиметься, але значення обох електрохімічних потенціалів буде зростати від основи до певного максимального значення на вершині гострика, при цьому структура подвійного електричного шару буде змінюватись в такому ж напрямку. Ця зміна буде досить суттєвою, коли до розчину вводиться додаткова кількість йонів металу. На рис. 1 наведені потенціодинамічні криві, одержані в розведених розчинах калій гідроксиду з додаванням різної кількості хлориду калію.

На одержаних кривих виділення водню розпочинається в межах потенціалів $-0.8-0.9$ В відносно потенціалу аргент-хлоридного електроду. Подальше зростання потенціалу в бік негативних значень веде до інтенсивного виділення водню (різко зростає сила струму) з розчину, де найбільша добавка калій хлориду (рис. 1, крива 1). Поступове зменшення концентрації калій хлориду, що вноситься у розчин лугу даної концентрації, веде до зниження сили струму, за рахунок зростання товщини подвійного електричного шару (рис. 1, криві 2,3).

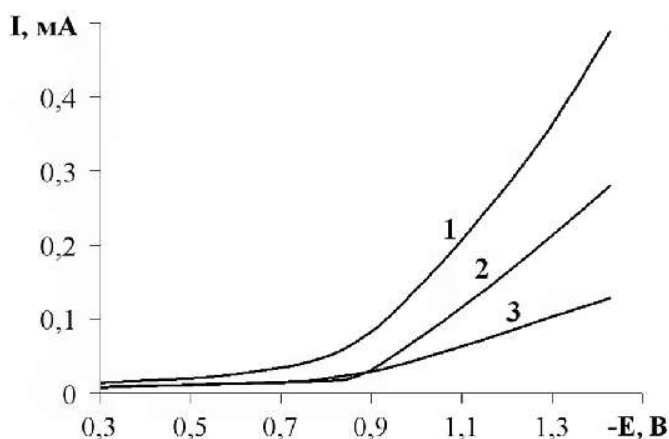


Рис. 1 Потенціодинамічні криві 0.001М розчину КОН з добавками КСІ ($V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с, $T = 293 \pm 3$ К)
1. $C_{(КСІ)} = 0.5$ М; 2. $C_{(КСІ)} = 0.05$ М; 3. $C_{(КСІ)} = 0.01$ М.

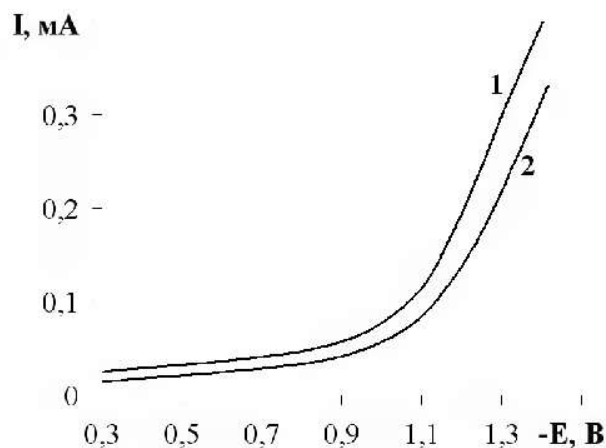


Рис. 2. Потенціодинамічні криві, одержані в 1 М розчині КОН з добавками КСІ ($V = 1 \cdot 10^{-1}$ В/с, $T = 293 \pm 3$ К)
1. $C_{(КСІ)} = 0.05$ М; 2. $C_{(КСІ)} = 0.5$ М.

Надалі проводили електрохімічне виділення водню з розчину калій гідроксиду, концентрацію якого збільшили до 1 моль/дм³, з добавками різної кількості калій хлориду. Встановлено, що виділення газу розпочинається при дещо більш негативних значеннях потенціалу (-1.0 В, рис. 2), проте різниця в значеннях струму при одних і тих же потенціалах (рис. 2) значно менша і характер кривих мало чим відрізняється від одержаних в розчинах малої концентрації (рис. 1).

По-перше, вказані закономірності пов'язані з тим, що водень виділяється з молекул води, концентрація якої, при збільшенні концентрації лугу, зменшується. По-друге, зі збільшенням концентрації лугу зростає концентрація позитивно заряджених йонів калію, що веде до стиснення дифузійної частини подвійного електричного шару, ущільнюється зовнішня обкладинка адсорбційної частини цими йонами. Цим самим створюється більш міцний бар'єр для проникнення молекул води до місць їх розряду. Для пояснення такого явища нами побудована залежність перенапруги від густини струму ($\eta - i$). Для концентрованих розчинів лугу (1 моль/л КОН) додавання більшої кількості калій хлориду веде до збільшення перенапруги водню на 0.2 В. Якщо концентрацію лугу зменшити на два і більше порядки відносно попередньої (0.001 моль/л КОН), то характер впливу домішок хлориду калію змінюється на протилежний, а саме, збільшення концентрації його веде до зниження перенапруги водню на 0.165 В (рис. 3).

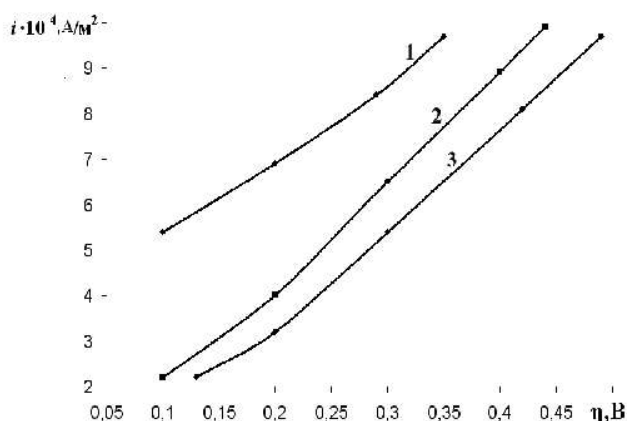


Рис. 3 Поляризаційні криві виділення водню на масивних гострійних структурах з добавкою KCl.

1 – 0.5 М KCl; 2 – 0.05 М KCl; 3 – 0.01 М KCl.

Значною мірою інтенсивність електрохімічного процесу виділення водню залежить від швидкості накладання потенціалу на робочий електрод (рис. 4). При збільшенні швидкості зміни потенціалу електрода, струм електровідновлення (при потенціалі -1.0 В) зростає вдвічі, що зумовлене збільшенням градієнта концентрації деполяризатора біля поверхні електрода. Зростання швидкості накладання потенціалу веде до того, що процес виділення водню проходить з деполяризацією в 0.145 В. Така закономірність ходу потенціодинамічних кривих зі зміною швидкості накладання потенціалу вказує на те, що швидкість процесу в цілому лімітується власне електрохімічною стадією, природа якої буде зумовлена стадією рекомбінації атомів водню.

Проведені дослідження дозволили розрахувати коефіцієнти a і b в рівнянні Тафеля. Матеріал електрода вирішально впливає на величину коефіцієнта a . Так для гладкого нікелевого електрода в лужних розчинах коефіцієнт $a = 0.65$, $b = 0.10$ [6]. На величину коефіцієнта a суттєвий вплив має стан та ступінь розвинутої зовнішньої поверхні, будова подвійного електричного шару, який суттєво впливає на швидкість електрохімічної стадії розряду деполяризатора.

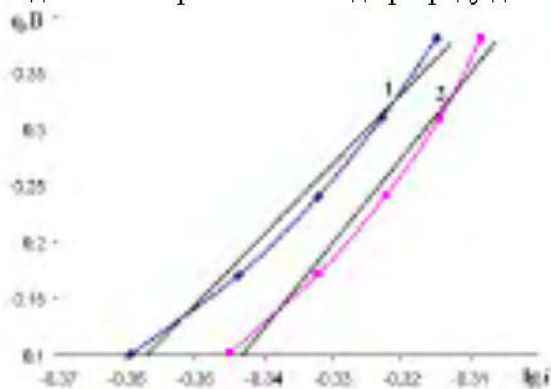


Рис.5 Напівлогарифмічна залежність перенапруги від логарифма густини струму водного розчину KOH з добавкою KCl

1. $C_{(KCl)} = 0.5$ М; 2. $C_{(KCl)} = 0.05$ М.

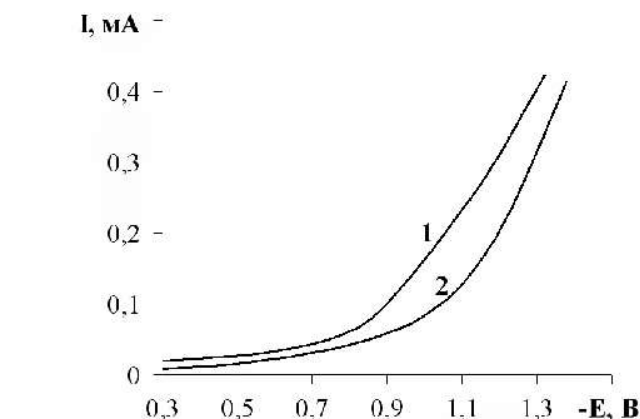


Рис. 4 Потенціодинамічні криві розчину KOH з добавками KCl від швидкості накладання потенціалу ($C_{(KOH)} = 0.001$ М,

$C_{(KCl)} = 0.1$ М, $T = 293 \pm 3$ К)

1. $V = 1 \cdot 10^{-1}$ В/с; 2. $V = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с.

Для масивів гострійних структур металів, які мають добре розвинену поверхню коефіцієнт a дорівнює 0.536 , при зростанні концентрації KCl коефіцієнт $a = 0.446$ (рис.5).

При електролізі водних розчинів KOH з добавкою KCl розряд і осадження на поверхні гострійних структур металу неможливі. Отже, активність поверхні не змінюється, тому зменшення коефіцієнта a пов'язане зі зміною структури подвійного електричного шару. Активація поверхні відбувається у випадку осадження мікрокількостей платини [5]. Величина коефіцієнта b змінювалася в значно менших межах і склала 0.045 – 0.038 . Такі значення коефіцієнтів b можливі для металів, які характеризуються низькими значеннями перенапруги виділення водню.

До таких електродних матеріалів можна віднести наноструктуровані металеві електроди типу кластер-глобула-поверхня.

Вивчення водневої перенапруги має вагомe практичне значення, тому що сучасна промислова електрохімія є переважно електрохімією водних розчинів, і процеси електролітичного розкладу води можуть накладатись на будь-які катодні і анодні реакції. Воднева перенапруга складає значну частку напруги на ваннах при електролізі води і розчинів хлоридів. Пізнання природи водневої перенапруги дозволяє зменшити її, а відповідно і знизити витрати електроенергії та покращити економічні показники цих процесів.

РЕЗЮМЕ

Методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу досліджено електрохімічний процес виділення водню з лужних розчинів на наноструктурованій поверхні нікелю. Співставленням площі поверхні вершин кластерів з кількістю бульбашок водню, підтверджено, що процес розкладу води з утворенням газоподібної водневої фази проходить практично лише на вершинах кластерних елементів наноструктурованої поверхні нікелю. Встановлено, що підвищення концентрації KCl від 0.001M до 0.05 M розчину KOH знижує перенапругу процесу на 0.165 В, а для 1 M розчину підвищує її на 0.2 В. Розраховані коефіцієнти a і b в рівнянні Тафеля вказують на високу активність досліджуваних електродів до електрохімічного процесу виділення водню.

РЕЗЮМЕ

Методом вольтамперометрии с линейной развёрткой потенциала исследовали электрохимический процесс выделения водорода из щелочных растворов на наноструктурированной поверхности никеля. Сопоставив площади поверхности вершин кластеров с количеством пузырьков водорода, сформулирован вывод, что процесс распада воды с образованием газообразной водородной фазы происходит практически лишь на вершинах кластерных элементов наноструктурированной поверхности никеля. Установлено, что повышение концентрации KCl от 0.05M до 0.001M раствора KOH снижает перенапряжение процесса на 0.165 В, а для 1 M раствора повышает его на 0.2 В. Рассчитанные коэффициенты a и b в уравнении Тафеля подтверждают высокую эффективность исследуемых электродов к электрохимическим процессам выделения водорода.

SUMMARY

The electrochemical process of hydrogen production on nanostructured nickel surface in the alkaline solution is performed by voltamperometric method with linear development of potential. Comparing the areas of the tops surface of clusters with the amount of hydrogen bubbles, leads to a conclusion that the water dissociating process with formation of gaseous hydrogen phase occurs practically only on the tops of the cluster elements of nanostructured nickel surface. It has been established that increase of the KCl concentration from 0.05M to 0.001M in KOH solution lowers the overstrain of the process by 0.165 V, and for the 1 M solution promotes it to 0.2 V. The calculated a and b Tafel coefficients determined a high efficiency of the studied electrochemical process of hydrogen production on the nanostructured nickel electrode.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гольцов В. А. Водородная цивилизация будущего – новая концепция международной ассоциации водородной энергетики / В. А. Гольцов, Т. Н. Везироглу, Л. Ф. Гольцова // Вестник водородной экономики и экологии. – 2004. – № 2. – С. 5–15.
2. Пономарев-Степной Н. Н. Атомно-водородная энергетика / Н. Н. Пономарев-Степной // Атомная энергия. – 2004. – Т. 96, Вып.6. – С. 412–425.
3. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М.: Химия, 2001. – С. 125–129.
4. Білий О. В. Електрохімічне дослідження процесу виділення водню з кислих розчинів на металевих електродах з масивам гострійних структур типу кластер-глобула-поверхня / О. В. Білий, Б. П. Мінаєв, О. П. Шевченко // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 3. – С. 149–153.
5. Шевченко О. П. Використання мікрокількостей платини для інтенсифікації електрохімічного виділення водню на гострійних структурах нікелю / О. П. Шевченко // Вісник Черкаського університету. Серія Природничі науки. – 1998. – С. 87–92.
6. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія: підручн. / Л. І. Антропов; пер. з рос. В. П. Ріжко. – К. : Либідь, 1993. – С. 297–302.
7. Лаврентович Я. И. Массивы острых структур на металлической поверхности / Я. И. Лаврентович, Ю. Н. Коноплев, В. Г. Зайцев // Поверхность. –1991. – Т.9. – С.63–67.
8. Нефедов В. Г. Образование газообразной водородной фазы при электролизе воды / В. Г. Нефедов, Б. В. Матвеев, В. М. Серебристый [и др.] // Электрохимия. –1991. – Т. 27, Вып. 4. – С. 490–495.
9. Ширококов И. Б. Статистическое моделирование структуры воды в приэлектродной области / И. Б. Ширококов, А. А. Дидик, М. А. Плетнев // Электрохимия. – 2002. – Т.38. – С. 791–795.

Поступило до редакції 30.04.2009 р.