

УДК 541. 131

Д.А.Ткаленко, докт.хим.наук (Национальный технический ун-т Украины "КПИ", Киев),
С.А.Кудря, докт.техн.наук, **М.Д.Ткаленко**, канд. хим. наук
(Ин-т возобновляемой энергетики НАН Украины, Киев),
Ю.П.Вишневская, **В.И.Будько**, канд.техн.наук (Национальный технический ун-т Украины "КПИ", Киев)

Зависимость перенапряжения катодного выделения водорода на металлах от их свободной поверхностной энергии и ψ -фактора

Рассмотрена проблема рационального выбора каталитически активных материалов для изготовления катодов электролитических установок для получения водорода. Показано, что в качестве критериев, определяющих скорость выделения водорода и, следовательно, расход электрической энергии на получение водорода, целесообразно использовать такие поверхностные свойства металлов, как удельная поверхностная энергия и ψ -фактор. Впервые установлено, что между указанными поверхностными свойствами и перенапряжением выделения водорода существует прямая связь, которая отражается прямой линией в соответствующих координатах. Указанные параметры непосредственно связаны с электронной структурой металлов, поэтому открывается возможность устанавливать связь между электронным строением металла и его каталитическими свойствами.

Розглянута проблема раціонального вибору каталітично активних матеріалів для виготовлення катодів електролітичних установок для отримання водню. Показано, що в якості критеріїв, які визначають швидкість виділення водню і, отже, витрату електричної енергії на отримання водню, доцільно використовувати такі поверхневі властивості металів, як питома поверхнева енергія і ψ -фактор. Уперше встановлено, що між вказаними поверхневими властивостями і перенапругою виділення водню існує прямий зв'язок, який у відповідних координатах відображається прямою лінією. Вказані параметри безпосередньо пов'язані з електронною структурою металів, завдяки чому відкривається можливість встановлювати зв'язок між електронною будовою металу і його каталітичними властивостями.

Дефицит ископаемых органических топлив в сочетании с глобальными экологическими проблемами обусловил огромный интерес к использованию водорода в качестве универсального энергоносителя для стационарных и транспортных энергоустановок. К настоящему времени в мире сложилось мнение, что, благодаря неограниченным ресурсам, высокой энергонасыщенности, технологической гибкости и экологической чистоте процессов преобразования энергии с участием водорода, его следует рассматривать как наиболее перспективный энергоноситель будущего. Переход на водородную энергетику предусматривает значительное изменение сложившейся структуры топливно-энергетического комплекса и связан с постепенной заменой углеродсодержащих энергоносителей (нефть, природный газ, уголь и продукты их переработки) на водород, получаемый из воды с использованием традиционных (гидро- и атомная энергетика) и возобнов-

ляемых (солнечные, ветровые, геотермальные и т.п.) источников энергии. Новая структура предусматривает использование водорода и электроэнергии как основных компонентов энергетической составляющей мировой экономики, включая энергетику, промышленность, транспорт, сельское хозяйство и коммунально-бытовую сферу. В настоящее время работы в области водородной энергетики активно стимулируются. Действительно, работы по водородной энергетике и топливным элементам возведены в ранг приоритетных в большинстве стран мира.

Относительно простым и экологически чистым методом получения водорода является электрохимический метод, который состоит в электролитическом разложении воды на водород и кислород. Недостатком этого метода, однако, является потребление больших объемов электрической энергии, поэтому проблеме снижения рабочего напряжения на электролизерах уделялось и

уделяется сейчас большое внимание. Это обусловлено, в частности, тем, что исследование процессов катодного выделения водорода имеет не только практическое значение, но и традиционно усовершенствует такие разделы электрохимии, как электрохимическая кинетика и электрокатализ. Много работ было посвящено, в частности, изучению влияния материала электрода (катада) на процесс выделения водорода, поскольку, как оказалось, удачным подбором такого материала можно существенно повысить скорость нужного процесса или снизить приложенное к электролизеру напряжение. Другими словами, путем подбора материала с нужными электрокаталитическими свойствами можно снизить электрохимическую часть общего падения напряжения в электролизере, которая называется перенапряжением.

Скорость катодного выделения водорода, как в кислых, так и в щелочных электролитах, существенно зависит от материала электрода. Так, в уравнении Тафеля ($\eta = a + b \log i$), которое определяет зависимость перенапряжения выделения водорода η от плотности поляризующего тока i , при переходе от платинового к свинцовому электроду значение константы a увеличивается с 0,1 до 1,56 вольт [1]. Для объяснения влияния природы металла на водородное перенапряжение привлекались различные физические и химические свойства металлов, среди которых были работа выхода электрона, минимальное межатомное расстояние в решетке кристалла, коэффициент сжимаемости, температура и теплота фазовых превращений, каталитическая активность по отношению к рекомбинации свободных атомов водорода и др. [1]. При таком многообразии используемых параметров представляется необходимым опреде-

лить приоритетные, а также оценить возможный вклад каждого параметра. Фундаментальной характеристикой, от которой зависят все основные свойства металлов, несомненно, является их электронное строение. Эту характеристику следует рассматривать как первичную. Поскольку процесс выделения водорода происходит на границе раздела "металл-электролит", приоритетными, по нашему мнению, следует считать свойства и параметры, которые характеризуют состояние поверхности металла. При решении вопроса о перенапряжении выделения водорода объемные свойства могут также представлять интерес, поскольку они так или иначе связаны с поверхностными свойствами.

Одним из важнейших параметров, характеризующих поверхность вещества и определяющих интенсивность поля молекулярных сил и полярируемость вещества, является удельная свободная поверхностная энергия (УСПЭ) [2]. Учитывая это обстоятельство, для изучения в качестве приоритетного параметра, от которого зависит состояние поверхности, и влияющего на перенапряжение водорода, нами была выбрана именно УСПЭ. Для анализа использовали значения УСПЭ при 298,2 К, заимствованные из работы [3]. В качестве количественного показателя перенапряжения выделения водорода выбрали величину константы a в уравнении Тафеля, которая соответствует перенапряжению электродного процесса при плотности тока 1 А/см^2 (константа b мало зависит от природы металла) [1]. Результаты сопоставления УСПЭ и константы a катодного процесса в кислых средах приведены на рис. 1а. Как видно из рисунка, между выбранными параметрами существует достаточно хорошо обнаруживаемая корреляция.

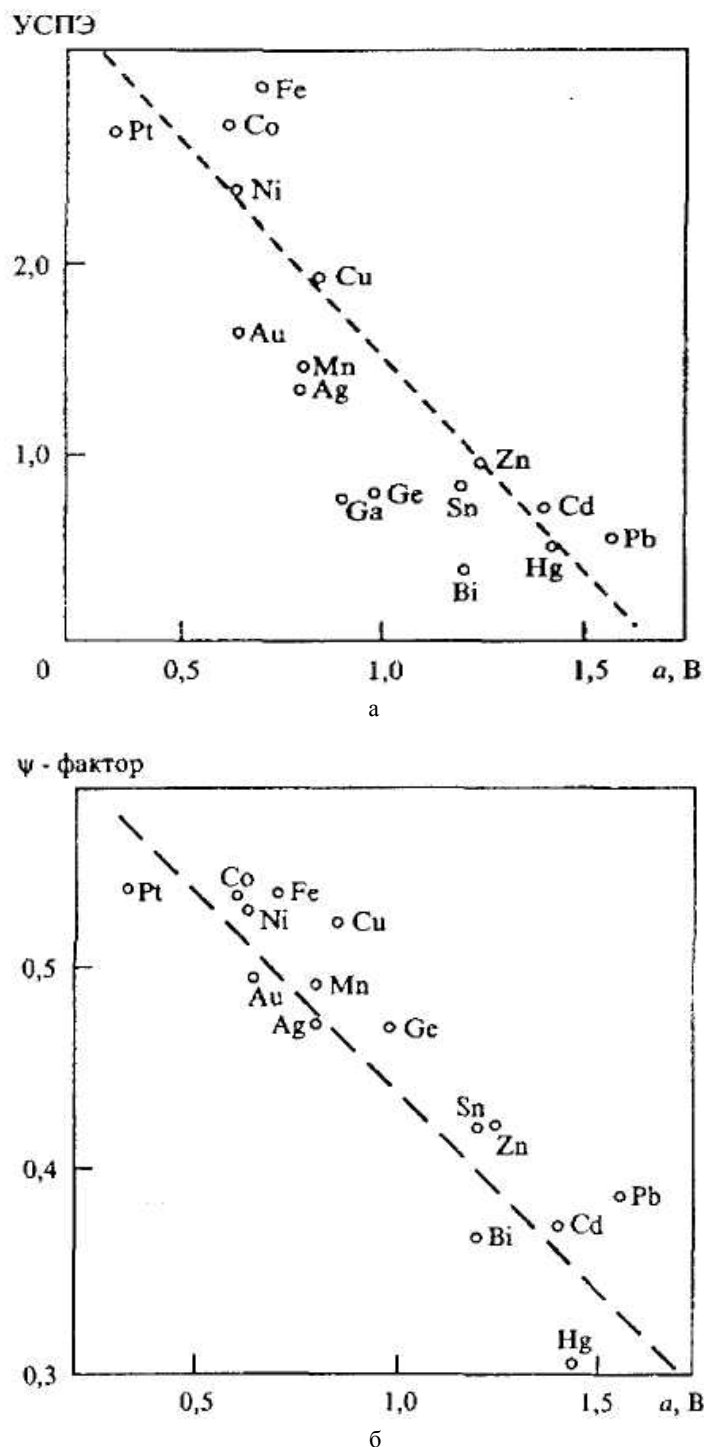


Рис. 1. Зависимость константы a в уравнении Тафеля для процесса выделения водорода от УСПЭ металлов (а) и от значения ψ -фактора металлов (б).

Как отмечалось выше, УСПЭ характеризует интенсивность поля молекулярных сил и полярность вещества. В качестве аналогичного параметра, который также отражает вклад ориентационных сил в энергию межмолекулярного взаимодействия, нами рассмотрен ψ -фактор, который учитывает отклонение зависимости $\log T_{\text{кип}} = F(\log V_{\text{кип}})$ от прямой линии, наблюдаемое для полярных (несферических) молекул [4] ($T_{\text{кип}}$ –

температура кипения вещества и $V_{\text{кип}}$ – мольный объем жидкости при этой температуре). Как следует из соотношения [4]:

$$\Psi = 0,1 \log T_{\text{кип}} - 0,122 \log V_{\text{кип}} + 0,006,$$

для расчета ψ -фактора необходимо располагать минимальными сведениями о физико-химических свойствах вещества – температуре кипения вещества и мольном объеме жидкости при этой температуре. Авторами работы [2] была установлена

численная связь между потенциалами Леннарда-Джонса и ψ -фактором. Это дало основание предполагать, что применение ψ -фактора может позволить не только оценивать характер взаимодействия в объеме металла, но и прогнозировать адсорбционное поведение веществ и, в частности, оценивать их гидрофильные свойства. Полезность учета ψ -фактора при решении задач по подготовке поверхности металлов перед нанесением гальванических покрытий была продемонстрирована в работе [5].

С использованием результатов расчетов ψ -фактора [5], а также сведений о константе a в уравнении Тафеля [1, 6], был построен график, отражающий взаимосвязь между величиной a и ψ -фактором (рис. 1б). Как видно из рисунка, между выбранными величинами существует вполне удовлетворительная корреляция. Примечательно, что точки в выбранных координатах даже лучше укладываются в прямую, чем в координатах a -УСПЭ. Следовательно, существует однозначная и четкая связь между постоянной Тафеля и показателем вклада ориентационных сил, проявляющихся, несомненно, и на поверхности металла.

Как отмечалось вначале, ранее в качестве параметра, связывающего свойства металла с константой a , использовались температуры кипения и коэффициенты сжимаемости металлов. Мольный объем $V_{\text{кип}}$ самым непосредственным образом связан со сжимаемостью вещества. Поэтому можно заключить, что ψ -фактор учитывает одновременно и температуру кипения, и сжимаемость. В сочетании эти два свойства определяют ориентационную способность поверхности металла, а также характер его взаимодействия с водой и гидроксониевыми ионами H_3O^+ , которые являются источниками образующегося водорода.

Известно, что перенапряжение выделения водорода η коррелирует с теплотой адсорбции водорода ΔG_h . Для большого ряда металлов с увеличением теплоты адсорбции η понижается практически по линейному закону. В соответствии с полученной шкалой металлы были разделены на две группы (с низким и высоким перенапряжением), для которых процесс выделения водорода

представляется различными схемами [1]. В последнее время оказалось, что использование теплоты адсорбции не всегда оправдано. Действительно, в ряде случаев обнаруживается обратная зависимость η от ΔG_h [1]. Это заставило во второй группе металлов (с высоким η) выделить отдельную подгруппу, в которой η растет с увеличением ΔG_h . При переходе от одного металла к другому ψ -фактор изменяется монотонно без каких-либо экстремумов и скачков (см. рис. 1б). Поэтому можно заключить, что линейность зависимости η от ψ -фактора соблюдается для более широкого круга металлов и, следовательно, между этими параметрами существует более прямая связь. Представляется более целесообразным проводить отнесение металлов к той или иной группе по величине ψ -фактора.

Как и УСПЭ, ψ -фактор характеризует полярность веществ, непосредственно связанную с электронным строением (т.е. с фундаментальной характеристикой). Поэтому его, по-видимому, следует считать приоритетным параметром. Использование его наряду с другими может дать дополнительную информацию для интерпретации особенностей протекания электродных процессов на различных электродах в различающихся по составу электролитах.

1. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. – Київ: Либідь, 1993. – 545 с.
2. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета): Справочник. – Л.: Химия, 1987. – 192 с.
3. Mezey L.Z., Giber J. The Surface Free Energies of Solid Chemical Elements: Calculation from Internal Free Enthalpies of Atomization // Japan. J. Appl. Phys. – 1982. – V.21. – No. 11. – P. 1569–1571.
4. Сладков И.Б. Простой способ оценки отклонения молекулярных жидкостей от идеального состояния // Журн. физ. химии. – 1982. – V.56. – № 10. – С. 2412–2415.
5. Куприн В.П. Избирательная адсорбция органических веществ на металлах и подготовка поверхности перед нанесением покрытий: Дис. ... докт. хим. наук. – Днепропетровск, 1993. – 385 с. – Машинопись.
6. Фрумкин А.Н. Электродные процессы: (Избр. тр.). – М.: Наука, 1987. – 334 с.