

PRACA DOKTORSKA



A-21-13

A-21-7

k-g-175

k-p-303

k-p-315

**POLSKA AKADEMIA NAUK  
INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ**

Arkadiusz Gajek

**KATODOWA MODYFIKACJA POWIERZCHNI ŻELAZA  
I JEJ WPŁYW NA WYDZIELANIE I WNIKANIE WODORU**

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem  
prof. dr hab. inż. Tadeusza Zakroczymskiego  
w ramach Międzynarodowych Studiów  
Doktoranckich w IChF PAN

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.385/06**

Warszawa 2006



80000000077510



B. 385/06

*"Cóż masz, czego byś nie otrzymał?" 1 Kor 4, 7*

Wyrażam gorące podziękowanie Promotorowi mojej pracy Panu Prof. dr hab. inż. Tadeuszowi Zakroczymskiemu za wprowadzenie w tajniki pracy naukowej, dzielenie się doświadczeniem i cennymi uwagami, oraz za życzliwą opiekę i okazywaną pomoc.

Dziękuję Pani Barbarze Narowskiej za pomoc w przygotowaniu próbek, wszystkim zaś razem Współpracownikom z Zakładu za życzliwość i otwartość.

Dziękuję również mojej żonie Patrycji za duchowe wsparcie i wiarę.

## SPIS TREŚCI

<b>1. WSTĘP</b> .....	5
<b>2. CZĘŚĆ OGÓLNA</b> .....	6
<b>2.1. Elektrochemiczne wydzielanie wodoru – rys historyczny</b> .....	6
<b>2.2. Reakcja elektrochemicznego wydzielania wodoru (HER) z roztworów wodnych</b> .....	7
<b>2.2.1. Stadia reakcji wydzielania wodoru</b> .....	8
<b>2.2.2. Mechanizm wydzielania wodoru</b> .....	10
<b>2.2.3. Identyfikacja mechanizmu HER na podstawie jej kinetyki</b> .....	12
2.2.3.1. Ograniczenia aktywacyjne szybkości reakcji .....	12
2.2.3.2. Ograniczenia dyfuzyjne szybkości reakcji .....	17
2.2.3.3. Doświadczalne kryteria mechanizmu HER .....	19
<b>2.2.4. Mechanizm wydzielania wodoru na żelazie</b> .....	21
<b>2.3. Wydzielanie wodoru na wirującej elektrodzie dyskowej</b> .....	22
2.3.1. Transport cząstek w wyniku konwekcji wymuszonej .....	22
2.3.2. Transport cząstek w wyniku dyfuzji .....	26
2.3.3. Specyfika wydzielania wodoru na wirującej elektrodzie dyskowej .....	31
<b>2.4. Wzajemne oddziaływanie wodoru i metalu</b> .....	37
2.4.1. Układ żelazo – wodór .....	41
<b>2.5. Wnikanie wodoru wydzielanego elektrochemicznie do metalu</b> .....	45
<b>2.6. Przenikanie wodoru przez metalową membranę</b> .....	49
2.6.1. Metoda elektrochemiczna przenikania wodoru i jej zastosowania .....	51
<b>2.7. Katodowa modyfikacja powierzchni żelaza</b> .....	53
<b>2.8. Podsumowanie części ogólnej</b> .....	58

<b>3. CEL I ZAKRES PRACY</b> .....	59
<b>4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA</b> .....	60
<b>4.1 Materiały używane w badaniach</b> .....	60
<b>4.2. Metodyka pomiarów wydzielania i przenikania wodoru</b> .....	61
<b>4.2.1. Specjalna elektroda dyskowa</b> .....	61
<b>4.2.2. Wydzielanie wodoru i jego przenikanie w warunkach galwanostaticznej polaryzacji</b> .....	63
<b>4.2.3. Pomiary krzywych polaryzacji katodowej</b> .....	64
<b>5. MATEMATYCZNY MODEL PROCESÓW TRANSPORTU ORAZ REAKCJI W GRANICZNEJ WARSTWIE DYFUZYJNEJ</b> .....	66
<b>5.1. Procesy w granicznej warstwie dyfuzyjnej poniżej granicznej gęstości prądu redukcji jonów <math>H_3O^+</math> (<math> i_c  &lt;  i_{h,L} </math>)</b> .....	68
<b>5.2. Procesy w granicznej warstwie dyfuzyjnej powyżej granicznej gęstości prądu redukcji jonów <math>H_3O^+</math> (<math> i_c  &gt;  i_{h,L} </math>)</b> .....	71
<b>5.3. Symulacja krzywej polaryzacji</b> .....	73
<b>6. WYNIKI BADAŃ</b> .....	76
<b>6.1. Pomiary wstępne</b> .....	76
<b>6.2. Pomiary zasadnicze</b> .....	79
<b>7. DYSKUSJA WYNIKÓW</b> .....	85
<b>7.1. Analiza krzywych polaryzacji katodowej - reakcja wydzielania wodoru</b> .....	85
<b>7.2. Wnikanie wodoru</b> .....	92
<b>8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE</b> .....	95
<b>Spis symboli</b> .....	97
<b>Literatura</b> .....	103

## 1. WSTĘP

Wraz z rozwojem cywilizacji technicznej rosło zapotrzebowanie na energię. W dzisiejszych czasach jest ono na tyle duże, że w obawie o wyczerpanie dotychczasowych źródeł energii (ropa naftowa, węgle kopalne) poszukuje się źródeł alternatywnych. Najbardziej obiecującym, wysokokalorycznym i ekologicznie czystym źródłem energii jest wodór, zwłaszcza utleniany elektrochemicznie w ogniwach paliwowych. Ponieważ wodór praktycznie nie występuje w przyrodzie w stanie wolnym, konieczne jest jego wytworzenie. Najłatwiejszym sposobem wydaje się elektroliza wody z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii wiatru, słońca czy energii fal morskich.

Elektrolizę wody na skalę przemysłową prowadzi się tradycyjnie za pomocą katod z miękkiej stali, jako że jest to tani i łatwo dostępny materiał. Wadą katod stalowych, pracujących z reguły w stosunkowo ciężkich warunkach (wysokie pH, podwyższona temperatura), jest mała stabilność, efektywność i trwałość. Jest to niewątpliwie skutek złożonych i zarazem długotrwałych procesów zachodzących w obszarze międzyfazowym, obejmującym roztwór przy katodzie oraz powierzchnię i podpowierzchniowe warstwy katody.

Problem modyfikacji powierzchni żelaza pod wpływem polaryzacji katodowej nie ogranicza się tylko do elektrochemicznego wytwarzania wodoru, ale jest znacznie szerszy. Obejmuje on procesy technologiczne stosowane w celu obróbki elementów stalowych i żeliwnych (chemiczne wytrawianie w kwasach, elektrolityczne odtłuszczanie, nakładanie powłok galwanicznych), jak i procesy zachodzące podczas ich eksploatacji (korozja z depolaryzacją wodorową, ochrona katodowa). Wodór wydzielający się w trakcie tych procesów może wnikać do wnętrza metalu powodując pogorszenie jego właściwości wytrzymałościowych i plastycznych (tzw. kruchość wodorowa, korozja wodorowa), prowadzące często do zniszczenia metalowego elementu lub całej konstrukcji.

Wiedza na temat przebiegu procesów zachodzących w obszarze międzyfazowym katody, w szczególności na temat przemian, jakim podlega w czasie katodowej polaryzacji powierzchnia metalu oraz wpływie tej modyfikacji na przebieg wydzielania wodoru i jego wnikania do wnętrza metalu nie jest jeszcze dostateczna. Jej poszerzenie może być nie tylko interesujące poznawczo, ale również praktycznie użyteczne, gdyż pozwoli skuteczniej przeciwdziałać niepożądanym efektom.

## 2. CZĘŚĆ OGÓLNA

### 2.1. Elektrochemiczne wydzielanie wodoru – rys historyczny

Reakcja elektrochemicznego wydzielania wodoru mogła być obserwowana już w odległej przeszłości, kiedy człowiek zaczął używać żelazo (VI-III tysiąclecie p.n.e) i miał w swym zasięgu dowolny kwas, choćby cytrynowy z owoców lub octowy z procesu fermentacji. Reakcja ta jest bowiem związana z korozją metali nieszlachetnych w środowisku kwaśnym. Oczywiście istoty reakcji wtedy jeszcze nie znano. Wiadomo natomiast, że wodór znany był już takim badaczom jak Paracelsus (1493–1541), Robert Boyle (1627–91), Nicolas Lemery (1645-1715), którzy obserwowali wydzielanie się „palnego powietrza” w wyniku działania kwasów na metale. Dopiero jednak Henry Cavendish (1731-1810), uznawany za odkrywcę wodoru, opisał otrzymywanie i zbadał jego właściwości. On też odkrył, że w wyniku spalania wodoru w powietrzu powstaje woda.

Okolo roku 1660, niemiecki fizyk i wynalazca Otto von Guericke skonstruował maszynę elektrostatyczną pozwalającą wytwarzać wysokie napięcie elektryczne w wyniku rozdzielania się różnoimiennych ładunków elektrycznych podczas tarcia. W latach 1745-46, Pieter van Musschenbroek, oraz niezależnie od niego Ewald G. J. von Kleist, skonstruowali prosty kondensator elektryczny, tzw. butelkę Lejdejską. Dzięki połączeniu tych dwóch wynalazków możliwe stało się wytwarzanie impulsów elektrycznych o dużym natężeniu prądu. Wykorzystując te wynalazki, w 1797 roku angielski fizyk George Pearson wielokrotnie łądował butelkę Lejdejską za pomocą maszyny elektrostatycznej, a następnie rozładowywał ją w wodzie zbierając wydzielające się podczas tego zabiegu gazy. Na koniec zmieszał te gazy w suchym zbiorniku, zapalił za pomocą iskry elektrycznej, a po ochłodzeniu stwierdził obecność na ściankach kropelek wody. W ten sposób dokonał on pierwszego elektrolitycznego rozkładu wody, a następnie zsyntezował ją na powrót. Nieco wcześniej, w roku 1783, francuski chemik Antoine Laurent Lavoisier doniósł, że po zmieszaniu wodoru z tlenem w reakcji spalania powstaje tylko czysta woda. Udało mu się również dokonać rozkładu wody za pomocą żelaznych opiłków oraz za pomocą rozżarzonego węgla drzewnego, przez co dowiódł, że woda składa się z wodoru i tlenu.

W roku 1786, Luigi Galvani (1737-98), włoski lekarz i fizyk, dokonał słynnego odkrycia, że po dotknięciu mięśnia wypreparowanej kończyny żaby dwoma różnymi metalami, połączonymi ze sobą jednym końcem, mięsień kurczy się. Zainspirowany tym doświadczeniem włoski fizyk Alessandro Volta (1745-1827) badał „smak” dwu różnych metali, połączonych między sobą i wolnymi końcami leżącymi na języku. Czując



charakterystyczny „smak” o różnym nasileniu doszedł do wniosku, że dwa różne metale oraz ciało pośrednie w postaci cieczy umożliwiają wytworzenie prądu elektrycznego metodą inną niż potarcie. Uszeregował on także metale w zależności od ilości wytwarzanej elektryczności. Na początku szeregu Volty znalazł się cynk, w środku miedź, na końcu zaś srebro. Eksperymentując z różnymi metalami przedzielonymi porowatym materiałem (papier, wojłok, trociny), nasycanym różnymi elektrolitami (woda morska, roztwory soli, kwasy), Volta skonstruował pierwsze ogniwo elektryczne. Wzorując się na wynalazku Volty, w 1800 roku William Nicholson i Anthony Carlisle przeprowadzili za pomocą ogniwa elektrycznego elektrolizę wody [1]. W tym samym czasie, niezależnie od nich, Sir Humphry Bartholomew Davy (1778-1829) rozpoczął badania nad elektrolizą wody, a potem elektrolizą różnych kwasów, zasad i soli, dzięki czemu odkrył i wydzielił w stanie wolnym wiele nowych pierwiastków chemicznych.

Ten krótki rys historyczny ukazuje, jak reakcja elektrochemicznego wydzielania wodoru wplatała się w początki elektrochemii. Dalsze badania nad tą reakcją na przełomie XVIII i XIX wieku przyczyniły się w głównej mierze do stworzenia podstaw współczesnej elektrochemii. Można powiedzieć, że wydzielanie wodoru było i jest nadal jedną z najintensywniej badanych reakcji elektrochemicznych. Świadczy o tym ogromna ilość prac naukowych i szereg opracowań książkowych poświęconych tej tematyce.

## 2.2. Reakcja elektrochemicznego wydzielania wodoru (HER)<sup>a</sup> z roztworów wodnych

Charakterystyczną cechą reakcji elektrochemicznych jest to, że obok jonów i cząsteczek biorą w nich udział elektrony. Reakcje te zachodzą na elektrodzie, czyli w układzie heterogenicznym, w którym kontaktują się ze sobą dwie fazy będące odpowiednio przewodnikami I i II rodzaju<sup>b</sup>. W trakcie reakcji elektrony przechodząc przez granicę faz ulegają wymianie pomiędzy gazem elektronowym w przewodniku I rodzaju, a reagującymi cząstkami obecnymi w przewodniku II rodzaju. Reakcja elektrochemicznego wydzielania wodoru na katodzie, pozornie prosta, okazuje się być jedną z bardziej złożonych reakcji elektrochemicznych.

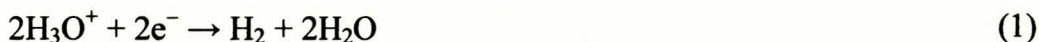
---

<sup>a</sup> Akronim z języka angielskiego, HER = Hydrogen Evolution Reaction

<sup>b</sup> Przewodniki I rodzaju (metale, półprzewodniki) – faza, w której przenoszenie ładunku wiąże się jedynie z przepływem elektronów, a w związku z tym praktycznie nie towarzyszy temu przeniesienie masy (masa molowa elektronów  $\approx 0,000545$  g/mol). Przewodniki II rodzaju (elektrolity, zjonizowane gazy) – faza, w której przenoszenie ładunku związane jest z ruchem jonów, a w związku z tym i z przenoszeniem masy (masy molowe jonów  $\geq 1$  g/mol).

### 2.2.1. Stadia reakcji wydzielania wodoru

Elektrochemiczne wydzielanie wodoru z roztworów wodnych może przebiegać według dwóch różnych reakcji sumarycznych. Są to redukcja jonów hydronowych

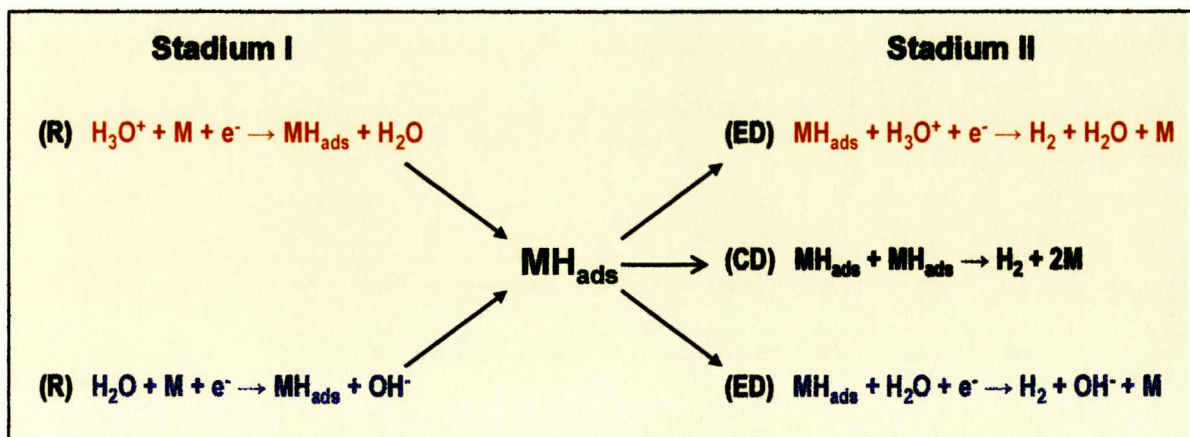


oraz redukcja cząsteczek wody



Ogólnie biorąc, reakcje (1) i (2) mogą zachodzić równolegle. Ponieważ jednak konkurują o dostępne miejsca na elektrodzie, a ponadto jony  $\text{OH}^-$ , wytwarzane w reakcji (2) rekombinują z jonami  $\text{H}_3\text{O}^+$  będącymi substratem reakcji (1), więc w praktyce jedna z tych reakcji dominuje. Jeśli pH przy powierzchni elektrody jest stosunkowo niskie ( $\text{pH}_s < 7$ ), wówczas reakcją dominującą jest redukcja jonów hydronowych (1), natomiast jeśli jest wysokie ( $\text{pH}_s > 7$ ), dominuje redukcja cząsteczek wody (2).

Powszechnie przyjmuje się, że sumaryczne reakcje (1) i (2) przebiegają w dwóch głównych stadiach (Rys. 1).



Rys. 1. Stadia reakcji elektrochemicznego wydzielania wodoru z roztworów kwaśnych i zasadowych.

Pierwsze z nich, zwane tradycyjnie „reakcją Volmera”, jest redukcją (R) jonów hydronowych



lub redukcją (R) cząsteczek wody



Etap ten prowadzi do wytworzenia na powierzchni metalu (M) zaadsorbowanego atomu wodoru ( $\text{MH}_{\text{ads}}$ ). Drugim stadium HER jest utworzenie wodoru cząsteczkowego na drodze chemicznej desorpcji (CD), tzn. rekombinacji zaadsorbowanych atomów wodoru (reakcja Tafela)



albo też na drodze elektrochemicznej desorpcji (ED, reakcja Heyrowsky’ego), zachodzącej z jednoczesną redukcją jonu hydronowego w roztworach kwaśnych



lub z jednoczesną z redukcją cząsteczki wody w roztworach alkalicznych

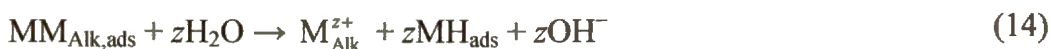


Przedstawionym wyżej reakcjom elementarnym (3)-(7) odpowiadają reakcje elementarne w kierunku odwrotnym:





Przy bardzo silnej polaryzacji katodowej w roztworach zawierających jony metali silnie elektrododatnich ( $\text{M}_{\text{Alk}}^{z+}$ ), takich jak  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , wydzielanie wodoru może także zachodzić w wyniku reakcji cząsteczek wody z atomami tych metali, wytwarzanymi na metalu elektrody M w wyniku elektrochemicznej redukcji ich kationów [2,3]:



Utworzone w reakcji (14) zaadsorbowane atomy wodoru mogą dalej desorbować na drodze chemicznej (5) lub elektrochemicznej (7).

### 2.2.2. Mechanizm wydzielania wodoru

Określając mechanizm reakcji wydzielania wodoru należy przede wszystkim podać, jakie są jej stadia i jakie są szybkości tych stadiów. Mechanizm wydzielania wodoru zależy od rodzaju materiału elektrody, składu elektrolitu przy powierzchni elektrody, polaryzacji elektrody oraz stopnia pokrycia powierzchni zaadsorbowanym wodorem.

Szybkość reakcji złożonej z kilku stadiów jest określona szybkością stadium najwolniejszego. Stadium najwolniejsze jest zwykle dalekie od stanu równowagi, a w związku z tym można przyjąć, że przebiega praktycznie tylko w jednym kierunku (nieodwracalnie). Stadium to będzie dalej oznaczane dolnym indeksem „n” ( $\text{R}_n$ ,  $\text{CD}_n$ ,  $\text{ED}_n$ ) lub symbolem „→”. Z kolei stadium szybkie, oczekując na przejście stadium wolnego, znajduje się w stanie quasi-równowagi, to znaczy szybkości w obu kierunkach są zbliżone. Stadium szybkie będzie oznaczane dolnym indeksem „r” ( $\text{R}_r$ ,  $\text{CD}_r$ ,  $\text{ED}_r$ ) lub symbolem  $\rightleftharpoons$ . Gdy obydwa stadia charakteryzują się zbliżoną szybkością, wówczas są w stanie quasi-równowagi i razem kontrolują szybkość całej reakcji. Przypadek taki określa się mianem mechanizmu podwójnego. Może się też zdarzyć, że oba etapy przebiegają praktycznie tylko w jednym kierunku, gdyż szybkości reakcji w kierunku przeciwnym można pominąć. W

takim wypadku szybkości obu etapów są takie same i równe szybkości sumarycznej reakcji, a mechanizm ten nazywa się mechanizmem sprzężonym.

We wcześniejszych pracach [4,5], zakładając, że CD i ED nie zachodzą równolegle, rozważano następujące warianty mechanizmu reakcji wydzielania wodoru:

1. Powolne rozładowanie – szybka desorpcja chemiczna;  $R_n$ -CD<sub>r</sub>



2. Powolne rozładowanie – szybka desorpcja elektrochemiczna;  $R_n$ -ED<sub>r</sub>



3. Szybkie rozładowanie – powolna desorpcja chemiczna;  $R_r$ -CD<sub>n</sub>



4. Szybkie rozładowanie – powolna desorpcja elektrochemiczna;  $R_r$ -ED<sub>n</sub>



5. Sprzężone reakcje rozładowania i desorpcji chemicznej;  $R_n$ -CD<sub>n</sub>



6. Sprzężone reakcje rozładowania i desorpcji elektrochemicznej;  $R_n$ -ED<sub>n</sub>



7. Mechanizm podwójny: rozładowanie – desorpcja chemiczna;  $R_r$ -CD<sub>r</sub>



## 8. Mechanizm podwójny: rozładowanie – desorpcja elektrochemiczna; R<sub>r</sub>-ED<sub>r</sub>



Jeśli desorpcja wodoru zachodziłaby jednocześnie na drodze CD i ED, wówczas liczba możliwych wariantów mechanizmu HER byłaby jeszcze większa. Poza tym należy uwzględnić również to, że reakcje sumaryczne (1) i (2) mogą zachodzić równolegle i niekoniecznie według tego samego mechanizmu.

Reasumując, określenie mechanizmu HER jest trudne. W każdym razie należy przede wszystkim wskazać, która z reakcji (1) lub (2) jest dominująca. Następnie dla tej reakcji należy rozstrzygnąć, czy po etapie redukcji (R) zachodzi reakcja desorpcji chemicznej (CD), desorpcji elektrochemicznej (ED), czy może równolegle obie te reakcje. Wreszcie należy oszacować względne szybkości poszczególnych etapów i wskazać, który z etapów jest najwolniejszy i określa szybkość reakcji sumarycznej.

### 2.2.3. Identyfikacja mechanizmu HER na podstawie jej kinetyki

Jak wyżej pokazano, źródłem wielu możliwych mechanizmów HER są względne różnice w szybkości poszczególnych reakcji elementarnych (3)-(12). Wiedza na temat czynników determinujących szybkość każdej z tych reakcji pomaga w identyfikacji mechanizmu HER. W tym celu należy rozpatrzyć, jaka jest natura tych czynników i w jaki sposób wpływają one na szybkość reakcji elementarnych.

#### 2.2.3.1. Ograniczenia aktywacyjne szybkości reakcji

Jeśli przedstawić reakcję elementarną ogólnym równaniem



gdzie  $\text{A}_i$  oznacza poszczególne substraty reakcji,  $n_i$  liczbę cząstek danego substratu biorących udział w pojedynczym akcie reakcji elementarnej, to jej szybkość wyraża następujące równanie kinetyczne:

$$\frac{1}{n_j} \frac{d[A_j]}{dt} = k \prod_{i=1}^N [A_i]^{n_i} \quad (24)$$

gdzie:  $d[A_j]/dt$  oznacza zmianę stężenia molowego substancji  $A_j$  w wyniku reakcji,  $n_j$  jest liczbą cząsteczek substancji  $A_j$  biorących udział (substraty,  $n_j < 0$ ) lub powstających (produkty,  $n_j > 0$ ) w pojedynczym akcie reakcji elementarnej, a  $k$  jest stałą szybkości tej reakcji. Z równania (24) wynika, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężeń substratów w odpowiednich potęgach oraz do stałej szybkości reakcji  $k$ .

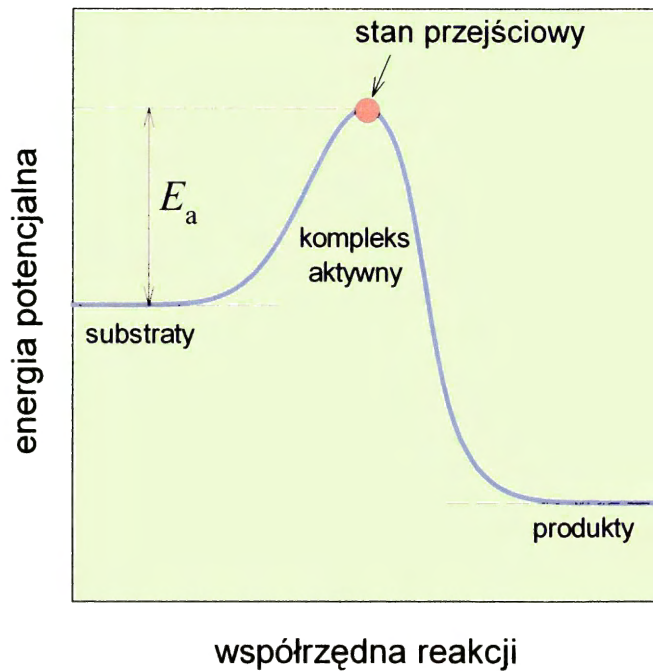
Dla szybkości reakcji elektrodowych istotne są stężenia reagentów w roztworze bezpośrednio przy powierzchni elektrody (tuż na zewnątrz elektrycznej warstwy podwójnej), albo, jeśli reagenty ulegają adsorpcji, ich stężenia powierzchniowe ( $\Gamma_A$ ). Stężenie powierzchniowe może być wyrażone w równaniu kinetycznym przez stopień pokrycia powierzchni danym reagentem ( $\theta_A$ ). Z uwagi na to, że reakcja zachodzi na powierzchni elektrody, istotne znaczenie dla jej szybkości może mieć również stężenie powierzchniowe wolnych miejsc reakcyjnych, które w takim przypadku wchodzi do równania kinetycznego na takich samych prawach jak pozostałe reagenty. Najwygodniej jest je wyrażać czynnikiem  $(1-\theta)$ , w którym  $\theta$  jest ułamkiem miejsc reakcyjnych, które są już zajęte (sumarycznym stopniem pokrycia). Szybkość reakcji przebiegającej na elektrodzie wyraża nieco zmodyfikowane równanie kinetyczne

$$\frac{1}{n_j} \frac{d\Gamma_{A_j}}{dt} = k \prod_{i=1}^N \{A_i\}^{n_i} \quad (25)$$

gdzie  $d\Gamma_{A_j}/dt$  jest zmianą molowego stężenia powierzchniowego substancji  $A_j$  w wyniku danej reakcji, natomiast  $\{A_i\}$  oznaczać może, zależnie od konkretnego przypadku,  $[A_i]$ ,  $\Gamma_{A_i}$ ,  $\theta_{A_i}$  oraz  $(1 - \theta)$ .

Zgodnie z teorią kompleksu aktywnego (zwaną też teorią stanu przejściowego), droga reakcji od substratów do produktów wiedzie poprzez pewien stan przejściowy o energii potencjalnej zwykle wyższej zarówno od energii potencjalnej substratów jak i produktów (Rys. 2). Różnica energii potencjalnej między stanem przejściowym a substratami nosi nazwę energii aktywacji  $E_a$ . Wzrost energii potencjalnej substratów w trakcie dochodzenia do stanu

prześciowego odbywa się kosztem obniżenia innych rodzajów energii, jakie substraty te posiadają (kinetyczna, oscylacyjna, rotacyjna).



Rys. 2. Przykładowy profil reakcji chemicznej.

Zależność stałej szybkości reakcji  $k$  od temperatury i parametrów charakteryzujących stan przejściowy określa równanie Arrheniusa [6]

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (26)$$

gdzie:  $A$  - czynnik częstości,  $E_a$  - energia aktywacji reakcji,  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura bezwzględna. Aby reagenty mogły przereagować, muszą posiadać nie tylko wystarczającą energię, ale muszą również mieć względem siebie odpowiednią orientację. Dlatego parametr  $A$  w równaniu (26) zawiera w sobie nie tylko ogólną częstotliwość zdarzeń<sup>a</sup>, zbliżających substraty do stanu przejściowego, ale też ułamek określający ich efektywną skuteczność w doprowadzaniu do powstania produktów reakcji.

<sup>a</sup> Pod pojęciem zdarzeń rozumie się tu wszelkie zmiany konfiguracji zbliżające substraty do stanu przejściowego, a wynikające z drgań własnych, zderzeń, wzbudzeń w wyniku absorpcji kwantów promieniowania itp.



Podsumowując, w danych warunkach szybkość reakcji jest ograniczona przez stężenia substratów oraz stałą szybkości  $k$ , której wartość zależy od różnych czynników, m.in. od energii aktywacji reakcji i temperatury, a więc równanie na szybkość reakcji (24) można zapisać w bardziej rozwiniętej postaci

$$\frac{1}{n_j} \frac{d[A_j]}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \prod_{i=1}^N [A_i]^{n_i} \quad (27)$$

W wypadku reakcji elektrochemicznych, dodatkowym parametrem wpływającym na ich szybkość jest potencjał elektryczny elektrody. Jego zmiany wpływają w różnym stopniu na zmianę entalpii swobodnej substratów, produktów jak i stanu pośredniego. W efekcie zmianie ulega standardowa entalpia swobodna aktywacji  $\Delta^\ddagger G$ , a przez to i stała szybkości reakcji  $k$ . Dla reakcji elektrochemicznych, entalpię swobodną aktywacji można rozłożyć na część zależną od potencjału elektrody i część od niego niezależną, odpowiednio dla reakcji katodowej

$$\Delta^\ddagger G_k = \Delta^\ddagger G_k(0) + z\alpha F\Delta\phi \quad (28)$$

oraz dla przeciwnej reakcji anodowej

$$\Delta^\ddagger G_a = \Delta^\ddagger G_a(0) - z(1-\alpha)F\Delta\phi \quad (29)$$

gdzie:  $\Delta^\ddagger G_k(0)$  i  $\Delta^\ddagger G_a(0)$  to entalpie swobodne aktywacji w przypadku, gdy po obydwu stronach warstwy podwójnej jest ta sama wartość potencjału elektrycznego ( $\Delta\phi = 0$ ),  $z$  - liczba elektronów wymienianych w pojedynczym akcie reakcji,  $\alpha$  - katodowy współczynnik przejścia,  $F$  - stała Faradaya,  $\Delta\phi$  - różnica potencjału Galvaniego między jedną a drugą stroną elektrycznej warstwy podwójnej. Ponieważ w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem energia aktywacji  $E_a$  odpowiada standardowej entalpii swobodnej aktywacji  $\Delta^\ddagger G$ , równanie (26) przyjmuje postać

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}\right) \quad (30)$$

Podstawiając następnie za entalpię aktywacji odpowiednie równania (28) i (29) i uwzględniając, że potencjał elektrody  $E$  odpowiada różnicy potencjałów Galvaniego  $\Delta\phi$  z dokładnością do pewnej stałej, którą można włączyć do parametru  $A$  (otrzymując parametr  $B$ ), otrzymuje się równania na elektrochemiczną stałą szybkości reakcji katodowej  $k_{el,k}$

$$k_{el,k} = B_k \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G_k(0)}{RT}\right) \exp\left(-\frac{z\alpha FE}{RT}\right) = k_k \exp\left(-\frac{z\alpha FE}{RT}\right) \quad (31)$$

oraz na elektrochemiczną stałą szybkości reakcji anodowej  $k_{el,a}$

$$k_{el,a} = B_a \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G_a(0)}{RT}\right) \exp\left(\frac{z(1-\alpha)FE}{RT}\right) = k_a \exp\left(\frac{z(1-\alpha)FE}{RT}\right) \quad (32)$$

W ten sposób uzyskuje się rozdzielenie elektrochemicznej stałej szybkości na iloczyn części zależnej od potencjału elektrody i części niezależnej od potencjału, tzw. chemicznej stałej szybkości, odpowiednio  $k_k$  i  $k_a$ . Wstawiając otrzymane wyrażenia (31) i (32) do równania na szybkość reakcji elementarnej na elektrodzie (25), otrzymuje się odpowiednie równania na szybkości elementarnej reakcji elektrochemicznej katodowej

$$\frac{1}{n_j} \frac{d\Gamma_{A_j}}{dt} = k_k \prod_{i=1}^N (\{A_i\}^{n_i}) \exp\left(-\frac{z\alpha FE}{RT}\right) \quad (33)$$

oraz anodowej

$$\frac{1}{n_j} \frac{d\Gamma_{A_j}}{dt} = k_a \prod_{i=1}^N (\{A_i\}^{n_i}) \exp\left(\frac{z(1-\alpha)FE}{RT}\right) \quad (34)$$

Powyższe równania wskazują, że szybkości reakcji elektrochemicznych wykazują bardzo silną, wykładniczą zależność do potencjału elektrody.

Szybkość reakcji elektrochemicznej wygodniej jest wyrażać w jednostkach prądowych. Dla elementarnej reakcji elektrochemicznej

$$i = \pm zF \sum_j \frac{1}{n_j} \frac{d\Gamma_{A_j}}{dt} \quad (35)$$

Znak „+” odpowiada reakcji anodowej (elektrony są przenoszone przez granicę faz do elektrody), natomiast znak „-” reakcji katodowej (elektrony opuszczają elektrodę). Ostatecznie, wypadkową gęstość prądu danej reakcji elektrochemicznej, wynikającą z szybkości elementarnych reakcji katodowej i anodowej, wyraża równanie

$$i = zF \left[ k_a \prod_{i=1}^{N_a} (\{A_i\}^{n_i}) \exp\left(\frac{z(1-\alpha)FE}{RT}\right) - k_k \prod_{j=1}^{N_k} (\{A_j\}^{n_j}) \exp\left(-\frac{z\alpha FE}{RT}\right) \right] \quad (36)$$

Potencjał, przy którym szybkości reakcji w jedną i w drugą stronę są takie same, a więc gdy wypadkowa gęstość prądu jest równa zero, nazywany jest potencjałem równowagowym ( $E_0$ ) danej reakcji. Z powyższego równania wynika, że wartość  $E_0$  zależy m.in. od stężeń poszczególnych reagentów. Gęstość prądu reakcji katodowej i anodowej, przy potencjale równowagowym określana jest mianem gęstości prądu wymiany ( $i_0$ ). Różnica między aktualnym potencjałem elektrody a potencjałem równowagowym danej reakcji nazywana jest nadpotencjałem tej reakcji ( $\eta = E - E_0$ ).

Równanie (36) ma zastosowanie nie tylko dla stanu równowagi termodynamicznej, ale i dla równowagi dynamicznej (stan ustalony), a także dla stanu nieustalonego, gdy stężenia poszczególnych reagentów zmieniają się w czasie. Kwestia wartości stężeń reagentów w stanie ustalonym i ich zależności od potencjału elektrody, a także kwestia zmian stężeń w stanie nieustalonym wiążą się z kolejnym zagadnieniem, jakim jest transport substancji do i od elektrody.

### 2.2.3.2. Ograniczenia dyfuzyjne szybkości reakcji

Ponieważ rozważane reakcje zachodzą na powierzchni elektrody, istotne znaczenie dla ich przebiegu może mieć transport reagentów z głębi roztworu do powierzchni oraz, niekiedy, transport produktów od elektrody. W ogólnym przypadku transport cząstek danej substancji w roztworze może odbywać się na drodze dyfuzji, konwekcji oraz, w przypadku jonów, migracji w polu elektrycznym. Gęstość strumienia transportowanej w ten sposób substancji A dana jest ogólnym równaniem

$$\vec{j}_A = C_A \vec{v} - D_A \text{grad } C_A + u_A C_A \text{grad } \phi \quad (37)$$

gdzie:  $C_A$  – stężenie substancji A,  $\vec{v}$  – wektor prędkości roztworu,  $D_A$  – współczynnik dyfuzji substancji A w roztworze,  $u_A$  – ruchliwość substancji A w roztworze,  $\phi$  - potencjał elektryczny. Zmiana stężenia substancji w czasie, w danym miejscu przestrzeni opisywana jest następującym ogólnym równaniem<sup>a</sup>

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\vec{v} \text{grad } C_A + \text{div} (D_A \text{grad } C_A) - \text{div} (u_A C_A \text{grad } \phi) \quad (38)$$

Gdy reakcja elektrodowa nie jest w równowadze, na elektrodzie następuje zanik jednych substancji, będących substratami reakcji biegnącej szybciej, na korzyść powstawania produktów tej reakcji. Jeśli substratem reakcji jest substancja obecna w roztworze (np.  $\text{H}_3\text{O}^+$  w reakcji (3)), to w rezultacie jej ubywania, w przyelektrodowej warstwie roztworu powstaje gradient stężenia. Grubość tej warstwy silnie zależy od warunków hydrodynamicznych związanych z naturalną konwekcją i mieszaniem roztworu. Dla rozcieńczonych roztworów wodnych, nie poruszających się względem elektrody, warstwa ta osiąga grubość od 0.1 do 0.5 mm [7]. Gęstość strumienia reagentów docierających do elektrody (lub też produktów opuszczających jej powierzchnię) określona jest równaniem

$$j_A = -D_A \left( \frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (39)$$

gdzie oś  $z$  jest zgodna z kierunkiem normalnej do powierzchni elektrody, a pochodna w punkcie  $z = 0$  oznacza gradient stężenia bezpośrednio przy powierzchni elektrody<sup>b</sup>.

Dla reakcji elektrochemicznej, gęstość prądu związana jest z gęstością strumienia reagenta

$$i = zFj_A \quad (40)$$

<sup>a</sup> Jeśli w objętości roztworu zachodziłyby dodatkowo reakcje chemiczne z udziałem lub powstawaniem substancji A, do równania (38) należałoby z prawej strony dodać jeszcze odpowiednie człony równań kinetycznych owych reakcji.

<sup>b</sup> Dokładniej, chodzi tu o gradient stężenia na zewnętrznej granicy dyfuzyjnej (rozmytej) części elektrycznej warstwy podwójnej.

W stanie ustalonym, w danych warunkach hydrodynamicznych, gradient stężenia dyfundującego substratu, a więc i gęstość jego strumienia, są ograniczone<sup>a</sup>. W efekcie wypadkowa szybkość reakcji na elektrodzie (wynikająca z danej reakcji elementarnej i reakcji do niej odwrotnej) również podlega temu ograniczeniu. Maksymalnej gęstości strumienia substratu odpowiada maksymalna gęstość prądu, określana mianem granicznej gęstości prądu danej reakcji.

Transport produktów reakcji od elektrody może również ograniczać jej szybkość. Jeśli nie jest on wystarczająco szybki, to stężenie produktu reakcji przy powierzchni elektrody może wzrosnąć na tyle, że zostanie przekroczona jego rozpuszczalność i zacznie on tworzyć na elektrodzie odrębną fazę, taką jak pęcherzyki gazu, ciekły film lub krople albo też stały osad, zależnie od stanu skupienia produktu w danych warunkach. Powstała faza utrudnia transport i ogranicza dostęp substratów reakcji do powierzchni elektrody. W przypadku elektrochemicznego wydzielenia wodoru zjawisko to jest ważne, gdyż z powodu małej rozpuszczalności wodoru w wodzie i roztworach wodnych, pęcherzyki gazowego wodoru powstają na elektrodzie już przy niewielkich szybkościach jego wydzielenia.

### 2.2.3.3. Doświadczalne kryteria mechanizmu HER

Analiza równań kinetycznych reakcji elementarnych, składających się na HER daje podstawy dla wyznaczania mechanizmu HER na podstawie eksperymentalnie uzyskiwanych zależności gęstość prądu – potencjał, ciśnienie wodoru – potencjał [8,9]. Zależności te, teoretycznie przewidywane dla granicznych przypadków stopnia pokrycia  $\theta_H \rightarrow 0$  oraz  $\theta_H \rightarrow 1$ , w których adsorpcja wodoru może być w przybliżeniu opisywana izoterma Langmuira, przedstawia Tabela 1. Liczba stechiometryczna  $\nu_{st}$  zdefiniowana jest następującym równaniem [10]

$$\nu_{st} = \frac{2i_0 F}{RT} \left( \frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta \rightarrow 0} \quad (41)$$

gdzie  $i_0$  jest gęstością prądu wymiany przy potencjale równowagowym HER (wyznaczaną z ekstrapolacji prostych Tafela do potencjału równowagowego).

<sup>a</sup> Zagadnienie to, a także wyjątek od reguły ograniczenia gradientu, jaki istnieje w przypadku np. jonów  $H_3O^+$  i  $OH^-$  w wodzie są szerzej dyskutowane w dalszej części niniejszej pracy.

Tabela 1. Przewidywane teoretycznie zależności parametrów HER [9], przy założeniu katodowego współczynnika przejścia  $\alpha = 0.5$

Mechanizm reakcji wydzielania wodoru	$v_{st}$	$\theta_H \rightarrow 0$		$\theta_H \rightarrow 1$	
		Nachylenie Tafela $\frac{\partial \eta}{\partial \ln  i_c }$	$\frac{\partial \eta}{\partial \ln p_{H_2}}$	Nachylenie Tafela $\frac{\partial \eta}{\partial \ln  i_c }$	$\frac{\partial \eta}{\partial \ln p_{H_2}}$
Powolne rozładowanie – szybka desorpcja chemiczna (15)	2	$-\frac{2RT}{F}$	$\frac{RT}{2F}$	$-\frac{2RT}{F}$	$-\frac{RT}{2F}$
Powolne rozładowanie – szybka desorpcja elektrochemiczna (16)	1	$-\frac{2RT}{F}$	$\frac{RT}{2F}$	$-\frac{2RT}{3F}$	$-\frac{RT}{6F}$
Szybkie rozładowanie – powolna desorpcja chemiczna (17)	1	$-\frac{RT}{2F}$	$\frac{RT}{2F}$	$-\infty$	$\frac{RT}{2F}$
Szybkie rozładowanie – powolna desorpcja elektrochemiczna (18)	1	$-\frac{2RT}{3F}$	$\frac{RT}{2F}$	$-\frac{2RT}{F}$	$\frac{RT}{2F}$

Przedstawione tu nachylenia Tafela charakteryzują efektywną zależność pomiędzy nadpotencjałem  $\eta$  a gęstością prądu katodowego  $i_c$  złożonej reakcji wydzielania wodoru. Zależność ta jest bowiem wypadkową dwóch odmiennych efektów. Pierwszym jest zależność entalpii aktywacji poszczególnych reakcji elementarnych od potencjału elektrody (równania (28) i (29)). Drugim efektem jest pośrednia zależność  $\theta_H$  od potencjału elektrody, wynikająca z wpływu potencjału na kinetykę poszczególnych stadiów reakcji wydzielania wodoru.

Na podstawie powyższych kryteriów (Tabela 1), Bockris i Koch [9] określili dla każdego z mechanizmów minimum danych eksperymentalnych potrzebnych do zidentyfikowania mechanizmu HER. Praktyczne wykorzystanie tych kryteriów napotyka jednak na trudności polegające głównie na:

- nieznajomości lub niemożności wyznaczenia stopnia pokrycia powierzchni wodorem;
- zakłócającym wpływie innych reakcji, np. pasywacji lub roztwarzania się metalu;
- zakłócającym wpływie ograniczeń dyfuzyjnych na obserwowaną szybkości reakcji.

#### 2.2.4. Mechanizm wydzielania wodoru na żelazie

Dane literaturowe [11] wskazują, że w środowisku kwaśnym (0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dla stosunkowo niskich nadpotencjałów (odpowiadających gęstości prądu  $|i_c| < 100 \text{ mA/cm}^2$ ), wydzielanie wodoru na żelazie Armco przebiega zgodnie z mechanizmem sprzężone rozładowanie-desorpcja chemiczna, stopień pokrycia powierzchni wodorem jest niski ( $\theta_H < 0.1$ ), a adsorpcja wodoru opisywana jest izotermą Langmuira. Energię aktywacji reakcji wydzielania wodoru w tych warunkach oszacowano na 18.1 kcal/mol (75.7 kJ/mol).

W tej samej pracy [11], na podstawie zależności szybkości przenikania wodoru przez membranę od potencjału wydzielania wodoru wykazano, że w środowisku zasadowym (0.1 M NaOH), mechanizm wydzielania wodoru zmienia się w zależności od potencjału elektrody. Dla potencjałów  $E > -1.02 \text{ V}_{\text{NEW}}$  postulowano mechanizm sprzężone rozładowanie-desorpcja chemiczna (z niskim  $\theta_H$  i adsorpcją opisywaną izotermą Langmuira), zaś dla potencjałów bardziej ujemnych, powolne rozładowanie-szybka desorpcja elektrochemiczna (również z niskim  $\theta_H$ ). Zmianę mechanizmu wydzielania wodoru wraz ze zmianą potencjału sugeruje obecność zagięcia na krzywych polaryzacji katodowej, obserwowano zarówno dla bardzo czystego żelaza [12,13] jak i żelaza Armco w 2 M NaOH [14].

Obserwowane zmiany mechanizmu sugerują, że na żelazie biegnie jednocześnie chemiczna oraz elektrochemiczna desorpcja zaadsorbowanych atomów wodoru, przy czym dla bardziej ujemnych potencjałów dominującą staje się desorpcja elektrochemiczna. Z kolei w pracy [14], na podstawie analizy krzywych polaryzacji katodowej żelaza w 2 M NaOH wyznaczono dwa możliwe warianty<sup>a</sup> parametrów kinetycznych oraz energii aktywacji reakcji redukcji cząsteczek wody, desorpcji chemicznej oraz elektrochemicznej. Dla temperatury 30 °C wyliczono katodowe współczynniki przejścia dla reakcji limitującej szybkość wydzielania wodoru przy niskiej wartości  $|i_c|$ :  $\alpha = 0.56$  ( $b = -0.107 \text{ V/dec}$ ), oraz dla reakcji limitującej szybkość przy wyższych  $|i_c|$ :  $\alpha = 0.21$  ( $b = -0.284 \text{ V/dec}$ ). Kwestia, który z dwóch wariantów ma miejsce w rzeczywistości, pozostaje na razie otwarta.

Okazuje się, że obserwowana zmiana mechanizmu wydzielania wodoru ze zmianą potencjału katody jest charakterystyczna nie tylko dla żelaza w środowisku zasadowym, ale również dla innych metali [15]. Istnienie dwóch odrębnych prostoliniowych odcinków na

---

<sup>a</sup> W zagadnieniu tym jedna krzywa polaryzacji katodowej może być od strony matematycznej opisana dwoma różnymi zestawami parametrów kinetycznych reakcji. Jeden z wariantów odpowiada sytuacji, gdy dla większych wartości  $|i_c|$  etapem limitującym szybkość wydzielania wodoru jest redukcja cząsteczek wody, a dla mniejszych  $|i_c|$  desorpcja elektrochemiczna. Drugi wariant odpowiada sytuacji odwrotnej.

krzywych polaryzacji katodowej obserwowano m.in. dla Ag [16], In [17], Sn (w syntetycznej wodzie morskiej) [18] i Mo (w 0.1 M HCl) [19].

### 2.3. Wydzielanie wodoru na wirującej elektrodzie dyskowej

Jednym ze sposobów uniknięcia zakłócającego wpływu ograniczeń dyfuzyjnych na szybkość reakcji elektrodowych, lub przynajmniej sprawowania nad nimi kontroli, jest zastosowanie wirującej elektrody dyskowej. W niniejszej pracy wirująca elektroda dyskowa użyta została w celu kontroli szybkości transportu jonów  $H_3O^+$  do powierzchni katody, dlatego też celowe jest przedstawienie podstawowych wiadomości na temat jej działania.

#### 2.3.1. Transport cząstek w wyniku konwekcji wymuszonej

Obracająca się w roztworze elektroda wprawia w ruch obrotowy otaczający ją roztwór. Warstewka roztworu przylegająca bezpośrednio do powierzchni dysku obraca się wraz z nim, natomiast prędkość obracania się kolejnych warstw maleje wraz z odległością od powierzchni elektrody. Obracające się warstwy roztworu pod wpływem siły odśrodkowej ulegają odrzuceniu na zewnątrz, a na ich miejsce ku powierzchni dysku nieprzerwanie napływa strumień cieczy z głębi roztworu.

Ruch lepkiego płynu opisywany jest równaniami Naviera-Stokesa [20,21] oraz równaniem ciągłości strumienia. Równania te w układzie współrzędnych cylindrycznych mają następującą postać:

$$\frac{v_\varphi}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \varphi} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\varphi^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left( \Delta v_r - \frac{v_r}{r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} \right) \quad (42)$$

$$\frac{v_\varphi}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + v_r \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} + \frac{v_r v_\varphi}{r} + v_z \frac{\partial v_\varphi}{\partial z} = -\frac{1}{\rho r} \frac{\partial p}{\partial \varphi} + \nu \left( \Delta v_\varphi - \frac{v_\varphi}{r^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \varphi} \right) \quad (43)$$

$$\frac{v_\varphi}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \varphi} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \Delta v_z \quad (44)$$



$$\frac{1}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (45)$$

gdzie:  $v_r$ ,  $v_\varphi$  i  $v_z$  to odpowiednio: radialna (promieniowa), tangencjalna (kątowna) i aksjalna (osiowa) składowa prędkości płynu;  $r$  – współrzędna radialna,  $p$  – ciśnienie,  $\rho$  – gęstość właściwa płynu,  $\nu$  – lepkość kinematyczna płynu. Operator Laplace'a w układzie współrzędnych cylindrycznych zdefiniowany jest następująco:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (46)$$

Przepływ lepkiej, nieściśliwej cieczy w pobliżu dysku o nieskończonym promieniu, obracającego się ze stałą prędkością jest jednym z nielicznych przypadków, w których równania Naviera-Stokesa dają się rozwiązać analitycznie. Rozwiązanie to jako pierwszy podali Karman [22] i Cochran [23]; jest ono również szeroko dyskutowane m.in. w monografii Lewicza [24]. Na powierzchni dysku spełniony jest pierwszy warunek brzegowy – warstewka cieczy przylegająca do dysku obraca się wraz z nim:

$$v_r = 0, \quad v_\varphi = \omega r \quad \text{i} \quad v_z = 0 \quad \text{dla} \quad z = 0 \quad (47)$$

gdzie  $\omega$  jest prędkością kątowną obracającego się dysku. Drugim warunkiem brzegowym jest stały strumień cieczy zdążający w kierunku dysku z szybkością  $v_\infty$  w nieskończonej odległości od dysku:

$$v_r = 0, \quad v_\varphi = 0 \quad \text{i} \quad v_z = -v_\infty \quad \text{dla} \quad z \rightarrow \infty \quad (48)$$

Matematyczne rozwiązanie równań Naviera-Stokesa z wyżej zadanymi warunkami brzegowymi daje w wyniku wektorowe pole prędkości cieczy i skalarnie pole ciśnienia, gdzie poszczególne składowe prędkości cieczy  $v_r$ ,  $v_\varphi$  i  $v_z$  oraz ciśnienie  $p$  są proporcjonalne do wartości pewnych funkcji  $F(\zeta)$ ,  $G(\zeta)$ ,  $H(\zeta)$  i  $P(\zeta)$ :

$$v_r = r\omega F(\zeta) \quad (49)$$

$$v_\varphi = r\omega G(\zeta) \quad (50)$$

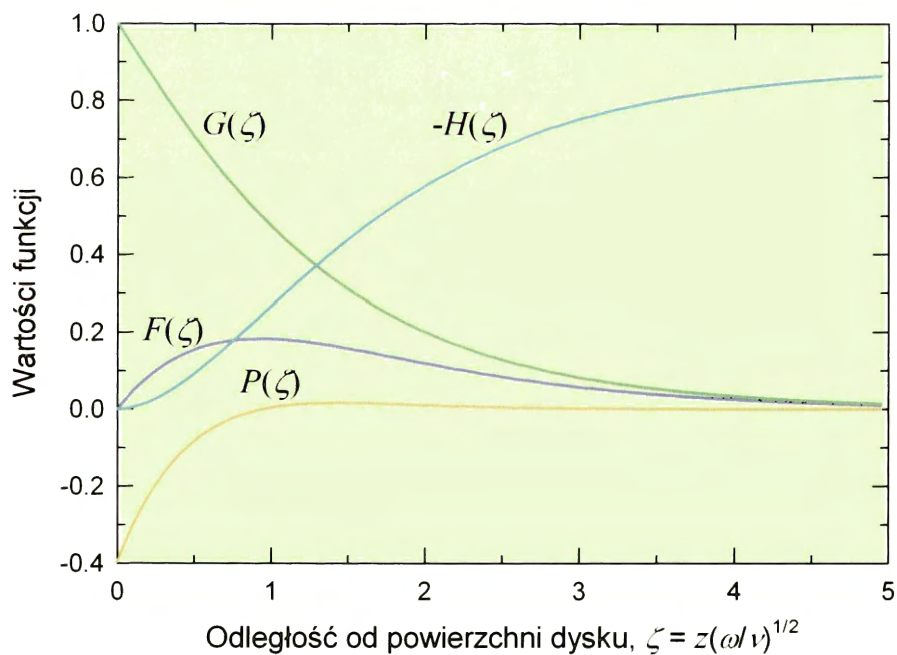
$$v_z = \omega\nu H(\zeta) \quad (51)$$

$$p = -\rho\nu\omega P(\zeta) \quad (52)$$

dla bezwymiarowej odległości od powierzchni dysku danej równaniem

$$\zeta = \sqrt{\frac{\omega}{\nu}} z \quad (53)$$

Zastosowanie wzorów (49)-(52) w równaniach (42)-(45), przy uwzględnieniu symetrii osiowej pól prędkości i ciśnienia (wszystkie pochodne po kącie  $\varphi$  są równe zero), implikuje odpowiednie zależności pomiędzy funkcjami  $F(\zeta)$ ,  $G(\zeta)$ ,  $H(\zeta)$  i  $P(\zeta)$  oraz określa ich zmiany w funkcji odległości od powierzchni dysku (Rys. 3).



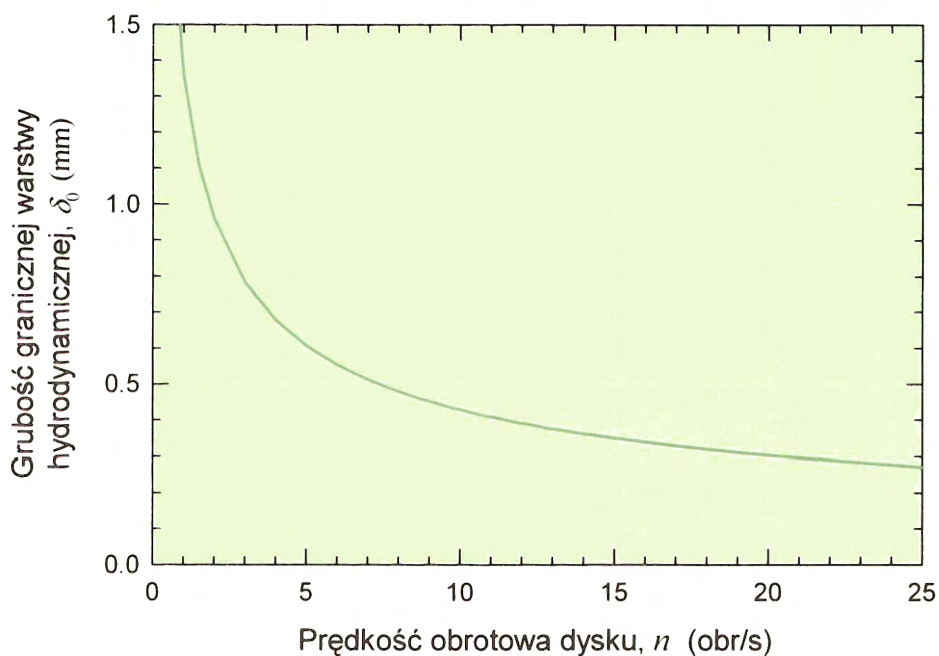
Rys. 3. Wykresy funkcji  $F(\zeta)$ ,  $G(\zeta)$ ,  $-H(\zeta)$  i  $P(\zeta)$ .

Przebieg funkcji  $F(\zeta)$ ,  $G(\zeta)$ ,  $H(\zeta)$  i  $P(\zeta)$  wskazuje na znaczne zróżnicowanie ruchu cząstek płynu, wyznaczające w przestrzeni płynu dwie strefy – strefę bliską powierzchni, tzw. graniczną warstwą hydrodynamiczną, w której następuje znaczna zmiana kierunku i wartości pędu cząstek płynu, oraz strefę daleką (głębnię płynu), do której nie dochodzi przekaz

pędu od dysku. Ponieważ przejście od głębi płynu do granicznej warstwy hydrodynamicznej nie jest gwałtowne, zdefiniowanie jej grubości  $\delta_0$  jest sprawą umowną. Lewicz [24] przyjmuje, że rozciąga się ona do miejsca, w którym funkcja  $G(\zeta)$ , określająca wartość składowej kątovej prędkości płynu, osiąga 5% swej początkowej wartości, co zachodzi dla  $\zeta = 3.6$ . Grubość warstwy hydrodynamicznej jest wówczas zdefiniowana równaniem

$$\delta_0 = 3.6 (\nu/\omega)^{1/2} \quad (54)$$

Riddiford [25] natomiast przyjmuje, że graniczna warstwa hydrodynamiczna rozpoczyna się w miejscu gdzie funkcja  $G(\zeta)$  przyjmuje 10% swej początkowej wartości, co zachodzi dla  $\zeta = 2.8$ .



Rys. 4. Grubość granicznej warstwy hydrodynamicznej (według definicji Lewicza) w funkcji prędkości obrotowej dysku dla wody i rozcieńczonych roztworów wodnych ( $\nu = 8.94 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Prędkość obrotową  $n$  (obr/s) wiąże z prędkością kątową  $\omega$  (rad/s) zależność  $\omega = 2\pi n$ .

Grubości granicznej warstwy hydrodynamicznej jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z prędkości kątowej dysku (54). Zależność tę dla wody oraz rozcieńczonych roztworów wodnych, charakteryzujących się zbliżoną lepkością kinematyczną, przedstawia Rys. 4. Wynika z niej, że dla szybkości obrotowej dysku rzędu kilku – kilkunastu obrotów na

sekundę graniczna warstwa hydrodynamiczna osiąga grubość kilku dziesiątych części milimetra.

Warto również podkreślić niezależność funkcji  $G(\zeta)$  od odległości od osi obrotów dysku, tzn. stałą grubość granicznej warstwy hydrodynamicznej na całej powierzchni dysku. Jest to jedna z najbardziej cennych zalet elektrody dyskowej.

### 2.3.2. Transport cząstek w wyniku dyfuzji

W wyniku reakcji elektrodowej, przebiegającej na powierzchni wirującego dysku, w warstwie przyelektrodowej ubywa substratów reakcji, a przybywa jej produktów. W efekcie wytwarza się różnica między stężeniem tych substancji przy powierzchni, a stężeniem w głębi roztworu. W stanie ustalonym ( $\partial C/\partial t = 0$ ) szybkość transportu substancji pomiędzy głębią roztworu a powierzchnią elektrody równa jest szybkości ich zużywania/tworzenia w wyniku reakcji elektrodowej na powierzchni. Rozwiązanie równania (38) dla stanu ustalonego, dające w wyniku jawne równanie na stacjonarny przestrzenny rozkład stężenia  $C_A$ , jest możliwe jedynie w szczególnych przypadkach, pod warunkiem przyjęcia następujących założeń:

- a) Dysk o nieskończonym promieniu, obracający się ze stałą prędkością kątową jest zanurzony w nieskończonej objętości lepkiego, nieściśliwego roztworu, którego ruch względem dysku opisany jest równaniami (49), (50), (51).
- b) Współczynnik dyfuzji substancji A w roztworze jest niezależny od jej stężenia ( $\partial D_A/\partial C_A = 0$ ) i jest taki sam w całej objętości roztworu.
- c) Wpływ pola elektrycznego na migrację substancji A można zaniedbać, tzn. cząstki substancji A nie posiadają ładunku elektrycznego, albo też gradient potencjału w roztworze jest praktycznie równy zeru w całej jego objętości, za wyjątkiem wąskiej elektrycznej warstwy podwójnej<sup>a</sup>.
- d) Przestrzenny rozkład stężenia ma symetrię cylindryczną – stężenie nie zależy od współrzędnej kątowej ( $\partial C_A/\partial \varphi = 0$ ).
- e) Stężenie w płaszczyźnie równoległej do powierzchni dysku jest niezależne od odległości od osi obrotów dysku ( $\partial C_A/\partial r = 0$ ).

---

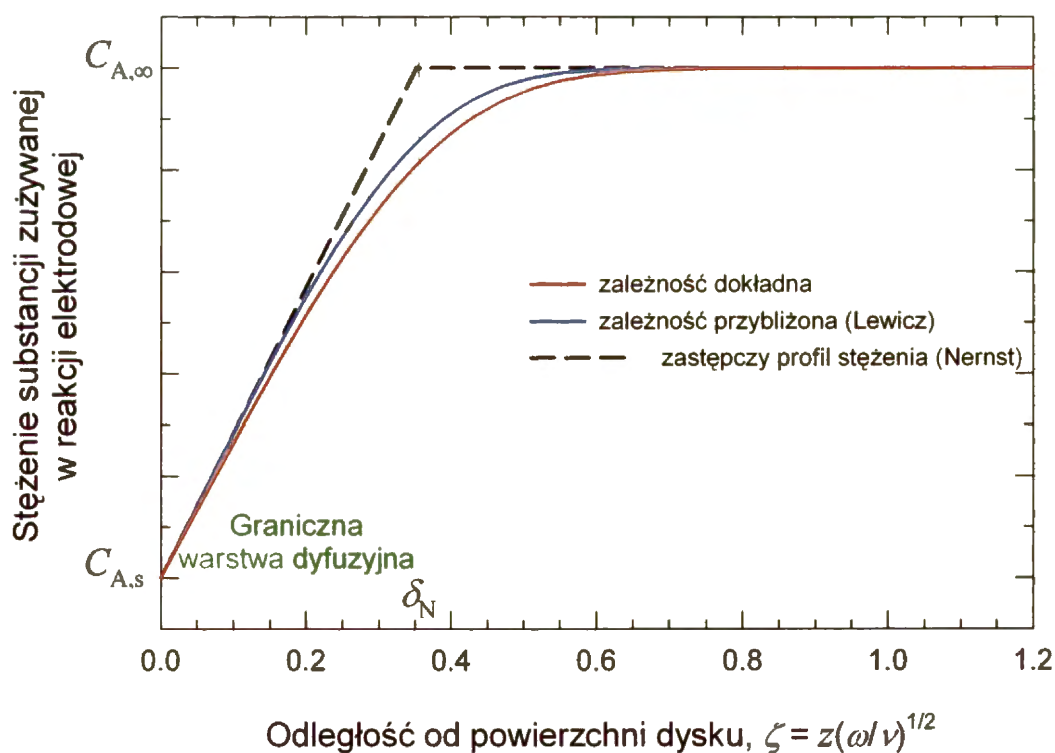
<sup>a</sup> Zasadnicza zmiana potencjału elektrycznego z odległością ma miejsce w obrębie elektrycznej warstwy podwójnej o grubości rzędu  $10^{-9}$  m (kilka-kilkanaście warstw jonów i cząsteczek wody). Poza tą warstwą, jeśli tylko przewodność roztworu jest wystarczająca (odpowiednio duże stężenie mocnego elektrolitu), a napięcie między katodą i anodą niezbyt duże, gradient potencjału jest już niewielki.

Przy tych założeniach, równanie (38) w układzie współrzędnych cylindrycznych upraszcza się ostatecznie do

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (55)$$

a przechodząc do wprowadzonej wcześniej bezwymiarowej współrzędnej odległości od dysku  $\zeta = z(\omega/\nu)^{1/2}$  przyjmuje postać

$$\frac{D_A}{\nu} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \zeta^2} = H(\zeta) \frac{\partial C_A}{\partial \zeta} \quad (56)$$



Rys. 5. Profil stężenia substratu reakcji elektrodowej w pobliżu powierzchni wirującego dysku w stanie ustalonym (przyjęto stosunek  $D/\nu = 0.010$  – odpowiadający jonom  $H_3O^+$  w roztworze wodnym).

Całkowanie ostatniego równania prowadzi do określenia zależności stężenia substancji A od odległości od powierzchni dysku (linia czerwona na Rys. 5). Stosując uproszczoną procedurę, Lewicz [26,27], otrzymał bardzo zbliżone rozwiązanie przedstawione na Rys. 5 linią

niebieską. W pobliżu elektrody dyskowej zależność stężenia od odległości jest praktycznie liniowa, co świadczy o dominującej roli dyfuzji w transporcie substancji w tej strefie. Ze wzrostem odległości udział konwekcji w transporcie rośnie i obserwowana zależność staje się nieliniowa. Wreszcie, powyżej pewnej odległości, w wyniku intensywnej konwekcji stężenie osiąga stałą wartość równą stężeniu w głębi roztworu.

Określenie granicy pomiędzy obszarem dominacji dyfuzji a obszarem dominacji konwekcji jest umowne<sup>a</sup>. Zwykle przyjmuje się uproszczony model warstwy dyfuzyjnej zaproponowany przez Nernsta [28], zakładający czysto dyfuzyjny transport i stąd liniową zależność stężenia od odległości w warstwie dyfuzyjnej (czarna przerywana linia na Rys. 5) o grubości  $\delta_N$  określonej równaniem

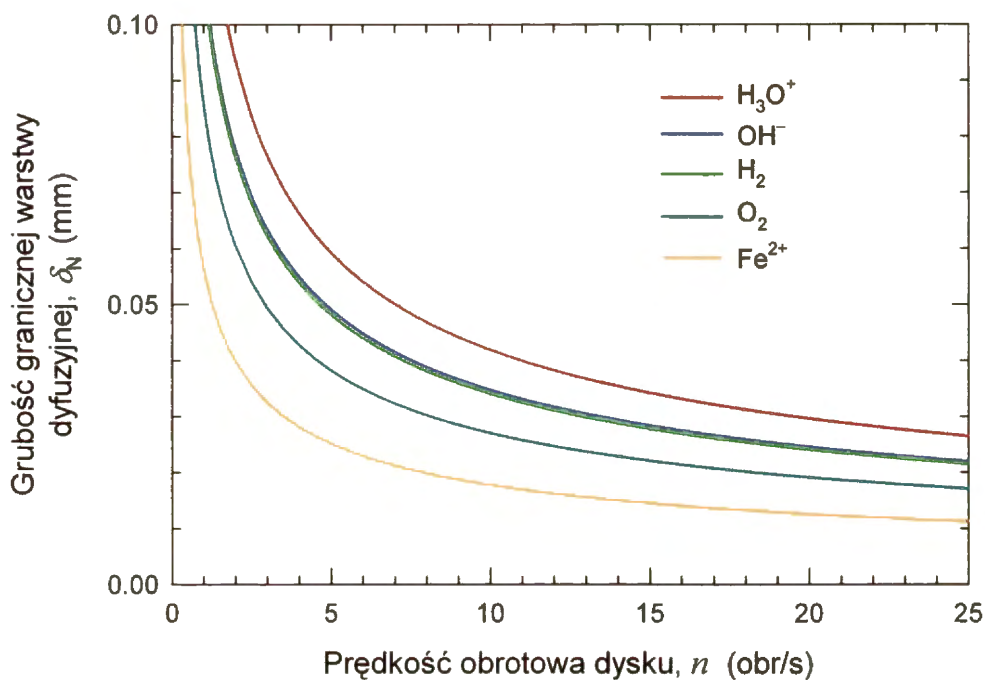
$$\delta_N \approx \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2} \left(\frac{3}{f_1}\right)^{1/3} \left(\frac{D_A}{\nu}\right)^{1/3} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \approx 1.61 D_A^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (57)$$

Tak zdefiniowana warstwa nazywana jest warstwą dyfuzyjną Nernsta, lub też graniczną warstwą dyfuzyjną, a przyjęty dla niej zastępczy profil stężenia wyraża równanie liniowe

$$C_A(z) = C_{A,s} + (C_{A,\infty} - C_{A,s}) \frac{z}{\delta_N} \quad \text{dla } z \in \langle 0, \delta_N \quad (58)$$

Jak można zauważyć (Rys. 5), rzeczywiste stężenie zaczyna zmieniać się wraz ze zbliżaniem do powierzchni dysku już nieco wcześniej, od ok.  $2\delta_N$ . Około 20% całkowitej zmiany stężenia odbywa się w przedziale od  $2\delta_N$  do  $\delta_N$ , a reszta w obrębie granicznej warstwy dyfuzyjnej. Grubość granicznej warstwy dyfuzyjnej dla kilku wybranych substancji w rozcieńczonych roztworach wodnych przedstawiono na Rys. 6.

<sup>a</sup> Chodzi tu jedynie o transport skierowany prostopadle do powierzchni dysku (tzw. transport osiowy). Promieniowy transport konwekcyjny znacznie wzrasta wraz z odległością od osi obrotów dysku.



Rys. 6. Grubość granicznej warstwy dyfuzyjnej w funkcji prędkości obrotowej dysku dla niektórych substancji w rozcieńczonych roztworach wodnych w temperaturze pokojowej.

Ponieważ grubość granicznej warstwy dyfuzyjnej  $\delta_N$ , podobnie jak grubość granicznej warstwy hydrodynamicznej  $\delta_0$ , jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratowego pierwiastka z prędkości kątowej dysku, więc stosunek tych dwóch grubości dla danej substancji A w danym rozpuszczalniku jest stały i wynosi

$$\frac{\delta_N}{\delta_0} \approx 0.45 \left( \frac{D_A}{\nu} \right)^{1/3} \quad (59)$$

W przypadku rozcieńczonych roztworów wodnych, graniczna warstwa dyfuzyjna stanowi niewielką część granicznej warstwy hydrodynamicznej. Udział ten, dla kilku wybranych substancji różniących się współczynnikiem dyfuzji, wynosi 10% dla  $H_3O^+$ , 8% dla  $OH^-$  i  $H_2$ , 6% dla  $O_2$  i 4% dla  $Fe^{2+}$ . W każdym razie można stwierdzić, że graniczna warstwa dyfuzyjna jest osłaniania przez znacznie grubszą warstwę hydrodynamiczną. Z tego między innymi wynika kolejna zaleta elektrody dyskowej - odporność na różnego rodzaju czynniki zaburzające jej pracę.

Z punktu widzenia kinetyki reakcji elektrodowej, liniowy zastępczy profil stężenia jest równoważny profilowi rzeczywistemu, gdyż oba odpowiadają tej samej gęstości strumienia substratów docierających do powierzchni, która w modelu warstwy dyfuzyjnej Nernsta wyrażona jest równaniem

$$j_A = -D_A \frac{(C_{A,\infty} - C_{A,s})}{\delta_N} \quad (60)$$

Pozwala to na uproszczenie matematycznego opisu kinetyki reakcji elektrodowych w połączeniu z transportem masy. Z równania (60) wynika, że dla reakcji elektrodowej zużywającej substancję A, gęstość strumienia  $j_A$  jest ograniczona i osiąga maksymalną wartość dla  $C_{A,s} \rightarrow 0$ . Maksymalnej wartości gęstości strumienia reagenta A odpowiada maksymalna gęstość prądu reakcji elektrochemicznej, nazywana graniczną gęstością prądu tej reakcji.

Przedstawione powyżej rozważania dotyczyły transportu dyfuzyjnego substancji pomiędzy głębią roztworu a powierzchnią obracającego się ze stałą prędkością dysku o nieskończenie dużym promieniu. Wynikające z nich wnioski mogą być odniesione również do rzeczywistych układów o skończonych rozmiarach, jeśli tylko spełnione są następujące warunki:

- a) Wpływ skraju dysku na przepływ płynu w pobliżu dysku jest zanedbywalny – jest to spełnione gdy promień dysku jest dużo większy od grubości granicznej warstwy hydrodynamicznej ( $r \gg \delta_0$ ). Istotny wpływ na przepływ płynu w pobliżu skraju dysku ma także kształt zanurzonej części dysku [29,30].
- b) Przepływ płynu w pobliżu powierzchni dysku jest przepływem laminarnym – jest to spełnione gdy bezwymiarowa liczba Reynoldsa ( $Re$ ) nie przekracza wartości krytycznej

$$Re = \frac{\omega r^2}{\nu} < 4 \cdot 10^4 \quad (61)$$

- c) Wpływ rozmiarów naczynia z płynem, w którym zanurzona jest elektroda, oraz wpływ odległości elektrody od dna naczynia na przepływ płynu w pobliżu dysku są zanedbywalne. Gregory i Riddiford wykazali, że dla roztworów wodnych odległość dysku od dna naczynia powinna być większa od 5 mm [31].



### 2.3.3. Specyfika wydzielenia wodoru na wirującej elektrodzie dyskowej

Elektrochemiczne wydzielenie wodoru z roztworów wodnych na wirującej elektrodzie dyskowej jest bardziej złożone niż rozważany wcześniej przypadek prostej reakcji elektrodowej. Kluczowym problemem jest tu rozkład stężeń jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i sprzężonych z nimi jonów  $\text{OH}^-$  w pobliżu elektrody. W tym wypadku, oprócz transportu substratów ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) i produktów ( $\text{H}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) dwóch złożonych reakcji elektrochemicznych (1) i (2) nieustannie będzie przebiegała reakcja dysocjacji cząsteczek wody



oraz przeciwna do niej reakcja rekombinacji jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$ .



Reakcje te są odpowiedzialne za ustalanie się równowagi termodynamicznej pomiędzy stężeniami  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$ . Równowaga ta, za sprawą dużej wartości stałej szybkości  $k_r$ , ustala się nadzwyczaj szybko<sup>a</sup>. Dzięki temu przyjmowane zazwyczaj a priori założenie o zachowaniu iloczynu jonowego wody w trakcie różnych procesów, przebiegających w środowisku wodnym ze zmianą pH, najczęściej pozostaje spełnione. Uwzględnienie reakcji (62) i (63) w równaniu (38), przy tych samych upraszczających założeniach jak w punkcie 2.3.2, umożliwia uzyskanie pełnego<sup>b</sup> matematycznego opisu procesów zachodzących w elektrolicie podczas wydzielenia wodoru na wirującej elektrodzie dyskowej, wyrażającego się następującym układem równań różniczkowych:

$$\frac{\partial C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\partial t} = D_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{\partial^2 C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\partial z^2} - H(\zeta) \sqrt{v\omega} \frac{\partial C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\partial z} - k_r C_{\text{H}_3\text{O}^+} C_{\text{OH}^-} + k_d C_w^2 \quad (64)$$

$$\frac{\partial C_{\text{OH}^-}}{\partial t} = D_{\text{OH}^-} \frac{\partial^2 C_{\text{OH}^-}}{\partial z^2} - H(\zeta) v\omega \frac{\partial C_{\text{OH}^-}}{\partial z} - k_r C_{\text{H}_3\text{O}^+} C_{\text{OH}^-} + k_d C_w^2 \quad (65)$$

<sup>a</sup> Czas relaksacji przy pH = 7 wynosi tylko 36  $\mu\text{s}$ , a przy innych pH staje się jeszcze krótszy.

<sup>b</sup> Opis ten nie uwzględnia powstawania gazowego wodoru, co formalnie znacznie ogranicza jego użyteczność jedynie do niewielkiego stężenia wodoru (małej intensywności jego wydzielenia). Nie przekreśla to jednak wykorzystania tego opisu w stosunku do  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$  podczas powstawania gazowego wodoru. Należy tylko pamiętać, że oddaje on wówczas jedynie przybliżony i uśredniony obraz zaburzonej pęcherzykami wodoru, niejednorodnej i dynamicznie zmieniającej się warstwy elektrolitu w pobliżu elektrody.

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = D_{H_2O} \frac{\partial^2 C_w}{\partial z^2} - H(\zeta) \sqrt{v\omega} \frac{\partial C_w}{\partial z} + k_r C_{H_3O^+} C_{OH^-} - k_d C_w^2 \quad (66)$$

$$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} = D_{H_2} \frac{\partial^2 C_{H_2}}{\partial z^2} - H(\zeta) \sqrt{v\omega} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial z} \quad (67)$$

gdzie:  $k_r$  – stała szybkości rekombinacji jonów  $H_3O^+$  i  $OH^-$ ,  $k_d$  – stała szybkości dysocjacji cząsteczek wody,  $C_w$  – stężenie molowe wody. Jeśli pominąć  $H_2$ , jako produkt nie uczestniczący w dalszych reakcjach, oraz  $H_2O$ , jako rozpuszczalnik o dużym i praktycznie stałym stężeniu, to przestrzenny rozkład stężeń  $H_3O^+$  i  $OH^-$  dla stanu ustalonego ( $\partial C/\partial t = 0$ ), opisuje uproszczony układ równań:

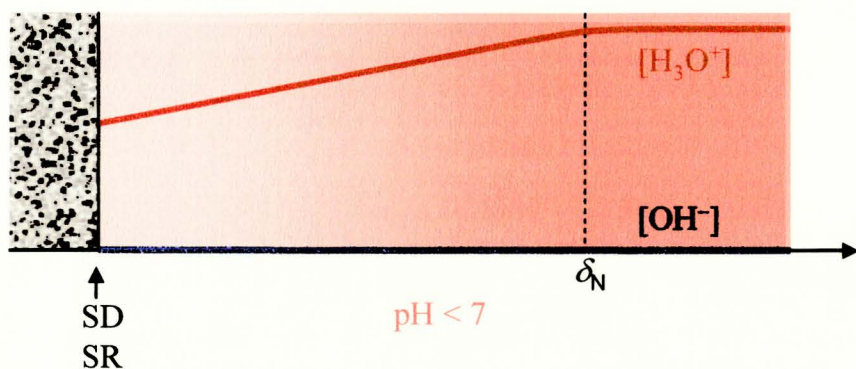
$$\frac{\partial^2 C_{H_3O^+}}{\partial z^2} = \frac{\sqrt{v\omega}}{D_{H_3O^+}} H(\zeta) \frac{\partial C_{H_3O^+}}{\partial z} + \frac{k_r}{D_{H_3O^+}} C_{H_3O^+} C_{OH^-} - \frac{k_d C_w^2}{D_{H_3O^+}} \quad (68)$$

$$\frac{\partial^2 C_{OH^-}}{\partial z^2} = \frac{v\omega}{D_{OH^-}} H(\zeta) \frac{\partial C_{OH^-}}{\partial z} + \frac{k_r}{D_{OH^-}} C_{H_3O^+} C_{OH^-} - \frac{k_d C_w^2}{D_{OH^-}} \quad (69)$$

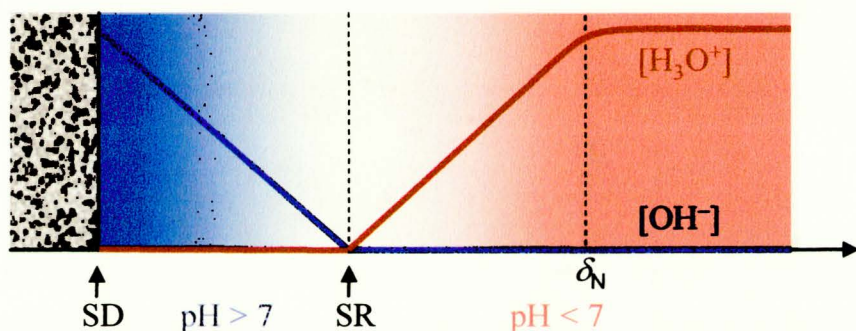
Rozwiązaniem<sup>a</sup> powyższego układu równań są stacjonarne profile stężeń jonów  $H_3O^+$  i  $OH^-$  zależne od prędkości obrotowej elektrody dyskowej oraz od przyjętych warunków brzegowych, jak pH w głębi elektrolitu oraz szybkości reakcji elektrodowych (3) i (4). Analiza rozkładów stężeń podczas wydzielania wodoru na elektrodzie dyskowej pozwala wyróżnić w przestrzeni elektrolitu charakterystyczne strefy. Są to: strefa dominacji dysocjacji (SD), strefa dominacji rekombinacji (SR), strefa niskiego pH ( $pH < 7$ ), oraz strefa wysokiego

<sup>a</sup> Omawiany układ równań nie posiada analitycznego rozwiązania. Utrudnione jest również przybliżone rozwiązanie za pomocą metod numerycznych, gdyż niewielkie zmiany stężeń jonów  $H_3O^+$  i  $OH^-$  przekładają się na znaczne zmiany ich pochodnych przestrzennych, co w konsekwencji prowadzi do destabilizacji algorytmów i rozbiegania się rozwiązania numerycznego. Zwykle stosowana podwójna precyzja obliczeń (15 cyfr dziesiętnego rozwinięcia danej liczby + wykładnik potęgi liczby 10) zapewnia stabilność algorytmu na odcinku zaledwie kilku mikrometrów nie pozwalając tym samym na jednoczesne modelowanie całej granicznej warstwy dyfuzyjnej o grubości kilkudziesięciu mikrometrów. Pokonanie tego problemu musiałoby wiązać się z prowadzeniem obliczeń ze zdecydowanie większą precyzją (precyzja wyliczania stężenia w poszczególnych punktach). Zmniejszanie długości kroku (zagęszczanie punktów) ma w tym przypadku ograniczone zastosowanie.

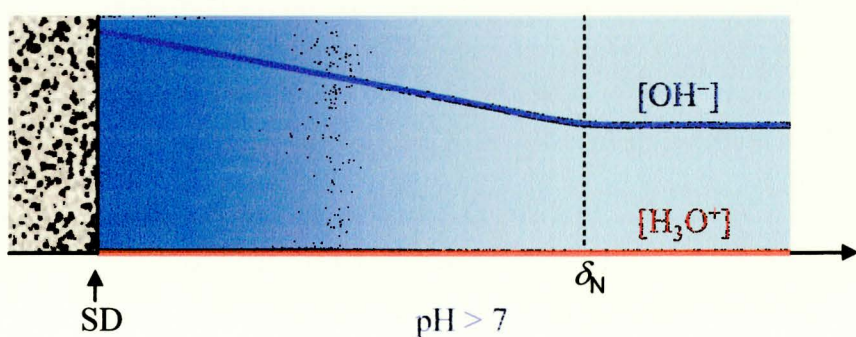
pH ( $\text{pH} > 7$ ). W praktyce mogą występować trzy konfiguracje owych stref, przedstawione na Rys. 7.



a) wydzielanie wodoru z roztworów kwaśnych, poniżej granicznej gęstości prądu rozładowania jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$



b) wydzielanie wodoru z roztworów kwaśnych, powyżej granicznej gęstości prądu rozładowania jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$



d) wydzielanie wodoru z roztworów zasadowych (i obojętnych)

Rys. 7. Położenie strefy dysocjacji (SD) i strefy rekombinacji (SR) w granicznej warstwie dyfuzyjnej przy elektrodzie podczas elektrochemicznego wydzielania wodoru.

Strefa niskiego pH ( $\text{pH} < 7$ ) występuje jedynie podczas wydzielania wodoru z roztworów kwaśnych i rozciąga się od głębi roztworu do strefy dominacji rekombinacji (Rys. 7a,b). Procesem charakteryzującym tę strefę jest transport jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  w kierunku elektrody.

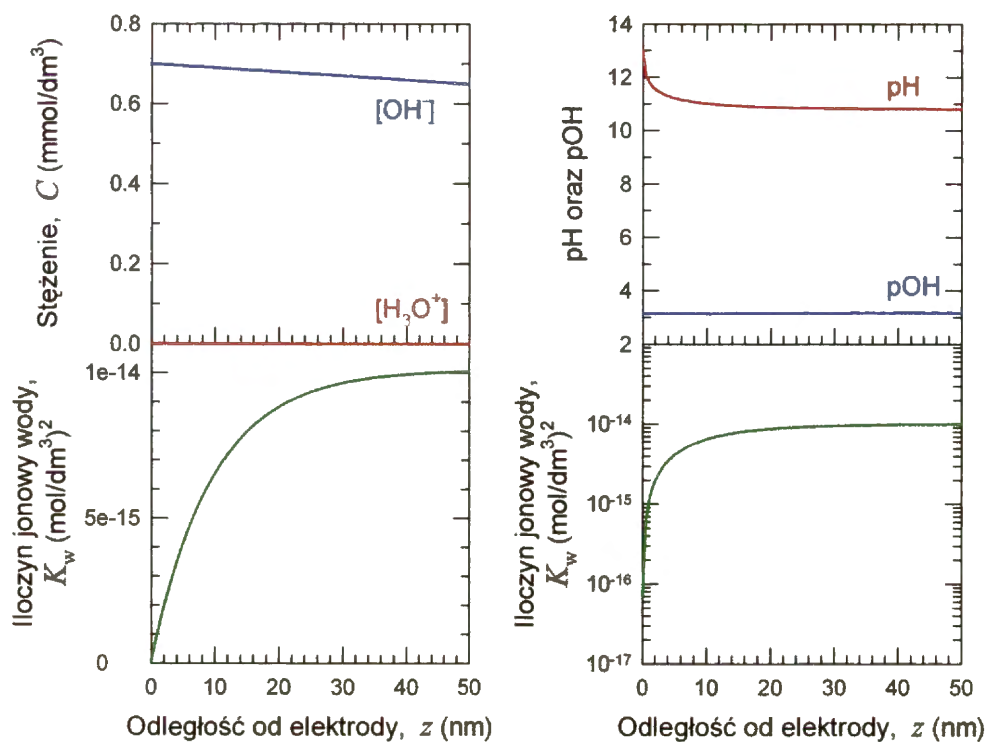
Strefa wysokiego pH ( $\text{pH} > 7$ ) występuje podczas wydzielania wodoru z roztworów zasadowych, obejmując całość elektrolitu od jego głębi do strefy dominacji dysocjacji (Rys. 7c). Występuje ona również podczas wydzielania wodoru z roztworów kwaśnych przy gęstościach prądu wyższych niż graniczna gęstość prądu redukcji  $\text{H}_3\text{O}^+$ , lokując się wówczas pomiędzy strefami SD i SR (Rys. 7b). Procesem charakteryzującym strefę wysokiego pH jest transport wytwarzanych na elektrodzie jonów  $\text{OH}^-$  w kierunku głębi roztworu.

W odróżnieniu od stref niskiego i wysokiego pH, specyfiką stref SD i SR jest wartość iloczynu jonowego wody  $K_w$ , odbiegająca od wartości równowagowej. W efekcie szybkości reakcji dysocjacji (62) i rekombinacji (63) w tych strefach różnią się od siebie. O ile bowiem szybkość dysocjacji wody jest praktycznie jednakowa w całej objętości roztworu, to szybkość reakcji rekombinacji jest proporcjonalna do wartości  $K_w$  w danym miejscu. W celu scharakteryzowania rozkładu stężeń wewnątrz tych stref, rozwiązano numerycznie<sup>a</sup> układ równań (68) i (69) z identycznymi warunkami brzegowymi (pH, prędkość obrotowa dysku, parametry kinetyczne reakcji elektrodowych), które zostaną również przyjęte w symulacji krzywej polaryzacji w dalszej części pracy (pkt. 5.2, Rys. 22).

Strefa dominacji dysocjacji (SD) – występuje bezpośrednio przy powierzchni katody (Rys. 7, Rys. 8). Elektrodowa reakcja redukcji jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  (3), konkurując z reakcją rekombinacji (63) o powstające w reakcji dysocjacji (62) jony  $\text{H}_3\text{O}^+$ , powoduje hamowanie reakcji rekombinacji. Ostatecznie stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  ulega znacznemu, lokalnemu obniżeniu, któremu nie towarzyszy proporcjonalny wzrost stężenia jonów  $\text{OH}^-$ . Tym samym iloczyn jonowy wody  $K_w$  w tej strefie jest niższy, niżby to wynikało z równowagi termodynamicznej wody. Wynikiem procesów zachodzących w tej strefie jest generowanie dodatkowego strumienia jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  zdążającego ku elektrodzie oraz dodatkowego strumienia jonów  $\text{OH}^-$  zdążającego ku głębi roztworu.

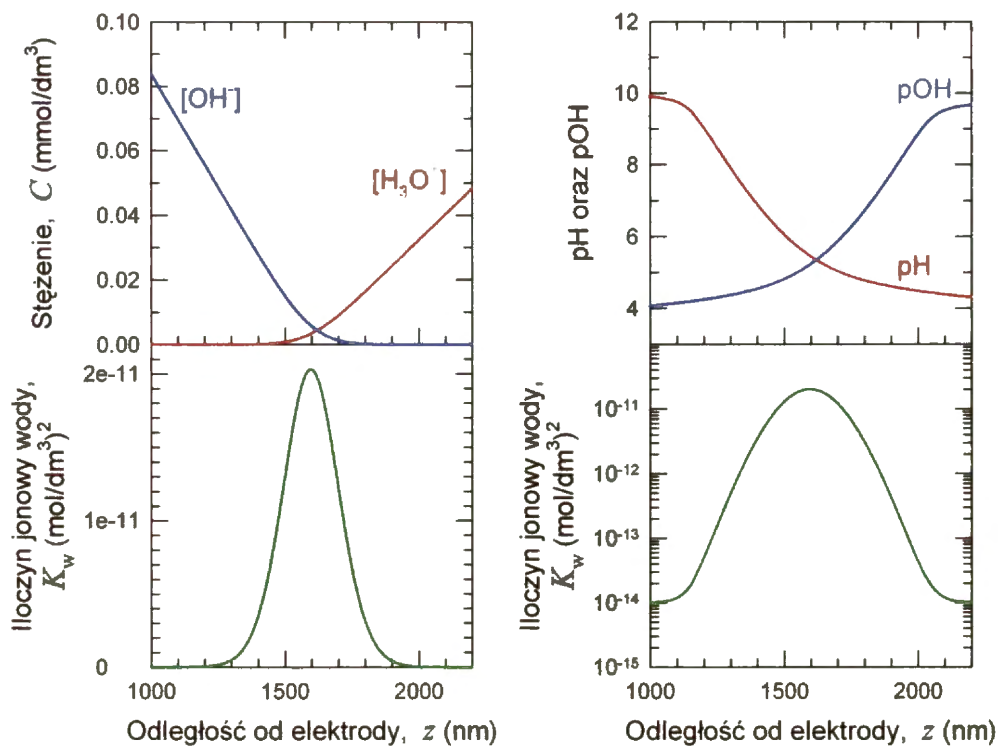
---

<sup>a</sup> Zastosowano jawną metodę Rungego-Kutty czwartego rzędu [32], z krokiem 1/10000 analizowanego przedziału odległości od elektrody. Program napisano w języku Visual Basic tak, aby współdziałał z arkuszem programu MS Excel 2002.

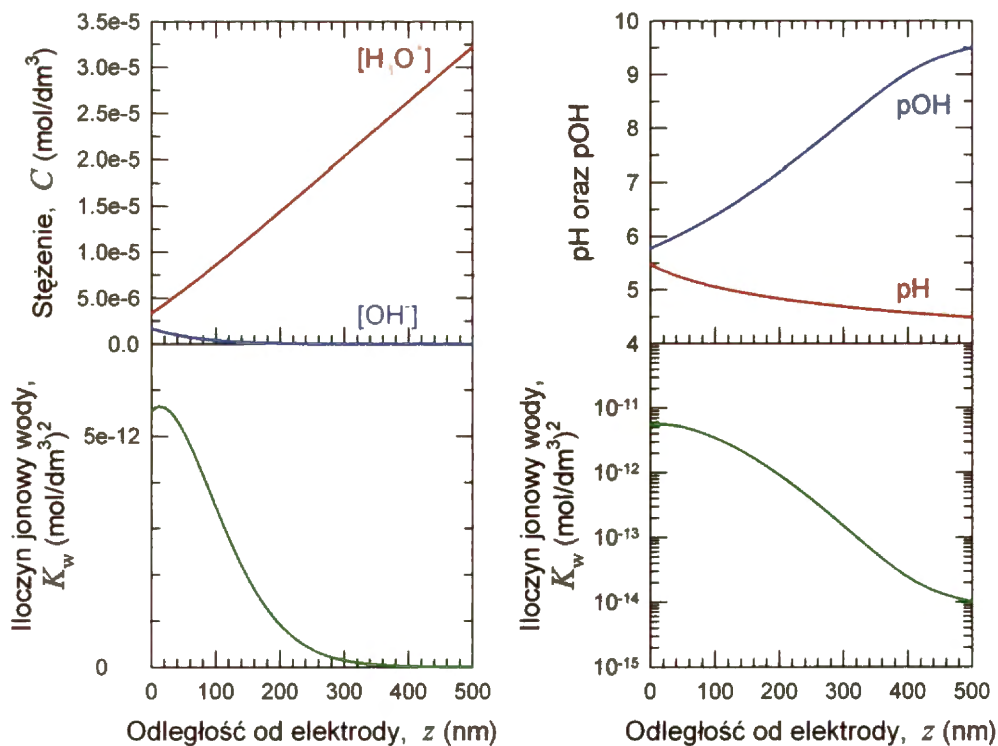


Rys. 8. Przykładowy rozkład stężeń w strefie dysocjacji (SD);  $n = 10$  obr/s,  $pH = 2.6$ ,  
 $|i_c| = 51.8 \text{ mA/cm}^2 \gg |i_{h,L}|$ .

Strefa dominacji rekombinacji (SR) – występuje jedynie podczas wydzielania wodoru z roztworów kwaśnych. Dochodzi w niej do spotkania się strumienia jonów  $H_3O^+$  płynących z głębi roztworu ze strumieniem jonów  $OH^-$  wytworzonych na elektrodzie. Z uwagi na skończoną szybkość reakcji rekombinacji (63) te dwa strumienie w pewnym obszarze niejako się nakładają zanim nastąpi przereagowanie niesionych przez nie jonów. W efekcie, w strefie tej wartość  $K_w$  oraz stężenia  $H_3O^+$  i  $OH^-$  są wyższe niż by to wynikało z równowagi termodynamicznej wody. Dla gęstości prądu wyższych niż graniczna gęstość prądu redukcji jonów  $H_3O^+$  ( $|i_c| > |i_{h,L}|$ ), strefa rekombinacji występuje samodzielnie w granicznej warstwie dyfuzyjnej, w pewnej odległości od powierzchni elektrody (Rys. 7b, Rys. 9). Dla niższych gęstości prądu strefa rekombinacji lokuje się przy powierzchni elektrody (Rys. 7a, Rys. 10) w miejscu występowania SD, w wyniku czego bezpośrednio przy powierzchni profile stężeń  $H_3O^+$  i  $OH^-$  mogą ulegać pewnej modyfikacji.



Rys. 9. Przykładowy rozkład stężeń w strefie rekombinacji (SR) powyżej granicznej gęstości prądu redukcji  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $n = 10$  obr/s,  $\text{pH} = 2.6$ ,  $|i_c| = 10.5 \text{ mA/cm}^2 > |i_{h,L}|$ ).



Rys. 10. Przykładowy rozkład stężeń w strefie rekombinacji (SR) poniżej granicznej gęstości prądu redukcji  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $n = 10$  obr/s,  $\text{pH} = 2.6$ ,  $|i_c| = 5.38 \text{ mA/cm}^2 < |i_{h,L}|$ ).

Jak można zauważyć, granice pomiędzy poszczególnymi strefami są płynne, zaś ich zasięg zależy od warunków doświadczalnych, takich jak skład elektrolitu, prędkość obrotowa elektrody dyskowej i gęstości prądu poszczególnych reakcji elektrochemicznych. Grubość strefy dysocjacji z reguły nie przekracza 100 nm, zaś strefy rekombinacji 1  $\mu\text{m}$ . Są więc one znacznie grubsze od elektrycznej warstwy podwójnej charakteryzującej się grubością rzędu kilku nanometrów. Z drugiej strony, w porównaniu z graniczną warstwą dyfuzyjną (kilkadziesiąt mikrometrów), grubość stref SD i SR jest niewielka.

## 2.4. Wzajemne oddziaływanie wodoru i metalu

Spośród wielu zjawisk związanych z wzajemnym oddziaływaniem wodoru i metali można wyróżnić:

a) Zjawiska zachodzące na powierzchni metalu:

- adsorpcja fizyczna cząsteczek  $\text{H}_2$ ,
- dysocjacja cząsteczek  $\text{H}_2$  na atomy,
- adsorpcja chemiczna wodoru atomowego,
- wnikanie wodoru do wnętrza metalu.

b) Zjawiska w objętości metalu:

- dyfuzja atomowego wodoru w metalu,
- tworzenie roztworu stałego lub uporządkowanych faz zwanych wodorkami,
- pułapkowanie wodoru przez różnego rodzaju defekty struktury.

Powierzchniowe atomy metalu charakteryzują się pewnym nadmiarem energii potencjalnej w stosunku do atomów w głębi metalu, a w związku z tym energetycznie korzystne jest przyłączanie się różnych cząsteczek z otoczenia do powierzchni metalu, czyli ich adsorpcja. Wodór z fazy gazowej może adsorbować się na powierzchni metali w postaci cząsteczek  $\text{H}_2$  lub pojedynczych atomów. Cząsteczki  $\text{H}_2$  ulegają adsorpcji fizycznej, w wyniku działania stosunkowo słabych sił międzycząsteczkowych tzw. sił van der Waalsa. Siły te, choć z natury słabe, działają zauważalnie już z odległości 0.5 nm i prowadzą do utworzenia na powierzchni metalu warstwy ruchliwych cząsteczek, tworzących rodzaj dwuwymiarowej cieczy. Adsorpcja fizyczna nie jest procesem aktywowanym i towarzyszy jej stosunkowo niewielki efekt egzotermiczny (dla przykładu, entalpia adsorpcji  $\text{H}_2$  na Pt wynosi ok. -5 kJ/mol [33]). Skutkiem niskiej energii wiązania adsorbat taki jest trwały jedynie w stosunkowo niskich temperaturach i przy dostatecznie dużym ciśnieniu gazowego

wodoru. Na metalach przejściowych obserwuje się adsorpcję fizyczną wodoru w formie molekuł  $H_2$  spolaryzowanych dodatnio (Ni, Pt, Nb) lub ujemnie (Fe) w stosunku do metalu [33, 34, 35].

W porównaniu z wodorem molekularnym, wodór atomowy ulega na metalach chemisorpcji wiążąc się z powierzchnią znacznie mocniej. Aby jednak chemisorpcja atomów wodoru z fazy gazowej mogła nastąpić, konieczne jest rozerwanie silnego wiązania w cząsteczce  $H_2^a$ . Stopień dysocjacji cząsteczek wodoru poniżej temperatury 1000 K jest pod ciśnieniem normalnym znikomym<sup>b</sup> [36, 37], a w związku z tym na wielu metalach, w zwykłej temperaturze nie obserwuje się chemisorpcji atomów wodoru (np. dla: K, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, In, Sn, Pb w 0 °C [38]). Chemisorpcja atomowego wodoru na tych metalach jest jednak obserwowana, jeśli są one w kontakcie z już wygenerowanym wodorem atomowym (np. w wyniku termicznej dysocjacji  $H_2$  na rozgrzanym drucie wolframowym). Na niektórych metalach obserwuje się stosunkowo powolną, aktywowaną<sup>c</sup>, dysocjacyjną adsorpcję wodoru np. na Mn, Ge i Ca w 0 °C [38], natomiast dla wielu metali, szczególnie z grup przejściowych układu okresowego, obserwuje się szybką dysocjacyjną chemisorpcję wodoru już w zwykłej temperaturze (np. na Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Ba w 0 °C [38]). Duża szybkość dysocjacyjnej chemisorpcji świadczy o tym, że powierzchnia tych metali silnie katalizuje dysocjację cząsteczek wodoru na atomy, a energia aktywacji chemisorpcji wodoru na tych metalach jest bardzo mała. Standardowa entalpia chemisorpcji wodoru na niektórych metalach, dla niskich stopni pokrycia, wynosi przykładowo (w kJ/mol): Ta -188, Cr -188, Mo -167, Mn -71, Fe -134, Rh -117 [38]. Wyniki obszernych badań adsorpcji wodoru na metalach przejściowych zebrane zostały m.in. w krytycznym studium [39]. Wśród badaczy panuje zgodność, że w wyniku dysocjacyjnej adsorpcji wodoru na powierzchni większości metali przejściowych (zarówno na monokryształach, powierzchniach polikryształów jak i cienkich warstwach), na zewnętrznej stronie powierzchni, czyli w warstwie adsorbentu, wytwarzany jest ładunek ujemny prowadzący do spadku potencjału powierzchniowego, a tym samym wzrostu pracy wyjścia elektronu z metalu. Oznacza to, że zaadsorbowany atomowy wodór jest spolaryzowany ujemnie w stosunku do metalu (tzw. forma  $\beta^-$ ). Od tej reguły są jednak wyjątki, np. na platynie przy

<sup>a</sup> Dla cząsteczki  $H_2$  w temp. 25 °C:  $\Delta H_{dys}$  435.99 kJ/mol

<sup>b</sup> Pod ciśnieniem 1 atm. w temp. 300 K stopień dysocjacji cząsteczek  $H_2$  wynosi  $2.144 \cdot 10^{-36}$  [36], co odpowiada zaledwie 1 zdysocjowanej cząsteczce w aż 19 km<sup>3</sup> wodoru w tych warunkach. Pod tym samym ciśnieniem w temperaturze 500 K stopień dysocjacji wynosi  $3.51 \cdot 10^{-24}$  [36], co odpowiada jednej zdysocjowanej cząsteczce w 19.4 dm<sup>3</sup> wodoru w tych warunkach.

<sup>c</sup> Energia aktywacji chemisorpcji wodoru wynosi dla Mn 3.7 kJ/mol, dla Ca 7.1–16.7 kJ/mol, dla Ge 69.5 kJ/mol [38].



małych stopniach pokrycia obserwuje się formę  $\beta^-$  (ciepło adsorpcji 100 – 70 kJ/mol), natomiast ze wzrostem stopnia pokrycia pojawia się i zwiększa swój udział inna forma zaadsorbowanych atomów wodoru spolaryzowanych dodatnio, tzw. forma  $\beta^+$  (ciepło adsorpcji 70 – 25 kJ/mol) [40]. Powstawanie formy  $\beta^+$  przy większych stopniach pokrycia stwierdzono m.in. także dla Pd, Ni, Nb, V i Ti.

Z adsorpcją wodoru wiąże się inny możliwy proces, a mianowicie wnikanie zaadsorbowanego wodoru z powierzchni do wnętrza metalu. Na podstawie rozważań przedstawionych w przeglądowej pracy [40], proces wnikania wodoru do metalu przejściowego polega na tym, że ujemnie spolaryzowane adatomy wodoru (forma  $\beta^-$ ) ulegają transformacji w dodatnio spolaryzowaną formę  $\beta^+$ , która następnie łatwo wnika do wnętrza metalu. Wytłumaczenie to jest przekonujące w przypadku metali przejściowych, stosunkowo łatwo absorbujących wodór, takich jak Pd, Ni, Nb, V i Ti, dla których stwierdzono powstawanie formy  $\beta^+$  zaadsorbowanego wodoru. Niemniej nie wyjaśnia ono mechanizmu wnikania wodoru do żelaza, dla którego nie stwierdzono powstawania formy  $\beta^+$  nawet dla stopnia pokrycia atomowym wodorem  $\theta_H = 1$  w temperaturze 78 K. Z drugiej strony, nieoczekiwanie, wodór zauważalnie wnika do platyny tylko w wysokich temperaturach, pomimo że adsorbat typu  $\beta^+$  powstaje na jej powierzchni również w temperaturach niskich.

Pod względem zachowania się metali wobec wodoru obecnego w ich wnętrzu, można je podzielić na trzy grupy [41]. Pierwszą grupę (A) stanowią metale tworzące wodorki o charakterze soli, których sieć krystaliczna zbudowana jest z kationów metalu i anionów  $H^-$  (metale 1 i 2 grupy układu okresowego pierwiastków, z wyjątkiem Be i Mg). Do drugiej grupy (B) należą metale Be, Mg oraz metale z grup 12, 13, 14, 15 i 16 układu okresowego pierwiastków, tworzące wodorki kowalencyjne, właściwościami fizycznymi podobne w pewnym stopniu do węglowodorów i innych wodorków niemetalu. Trzecią grupę (C) stanowią metale, w których wodór rozpuszcza się tworząc w nich stały roztwór międzywęzłowy (metale przejściowe grup 3 do 11 układu okresowego pierwiastków wraz z lantanowcami i aktynowcami) oraz metale praktycznie nie pochłaniające wodoru (W, Au). Wodór jako składnik roztworu międzywęzłowego może zajmować miejsce w tetraedrycznych i oktaedrycznych lukach w sieci krystalicznej metalu. Obecność atomów wodoru w lukach wywołuje lokalne naprężenia i sprężyste odkształcenia sieci krystalicznej, co skutkuje zwiększeniem twardości i kruchości metalu, a także zwiększeniem jego fizycznych rozmiarów. Oprócz czynnika geometrycznego, związanego z oddziaływaniami

odpychającymi pomiędzy wodorem w luce i otaczającymi go atomami metalu (wzrost energii potencjalnej), ważną rolę w tworzeniu roztworu międzywęzłowego odgrywa też oddziaływanie elektronowe (chemiczne), obniżające lub podwyższające energię potencjalną wodoru w metalu. Powszechnie uważa się, że wodór rozpuszczony w objętości metalu przejściowego z grupy (C) jest dodatnio naładowany w wyniku udzielenia swego elektronu do pasma przewodnictwa metalu. Niemniej faktyczny stan, w jakim znajduje się wodór w lukach w sieci metalu przejściowego nie został jak dotąd dobrze poznany. Wiadomo, że nie można uznać go ani za goły proton, ani za obojętny atom, lecz raczej za proton ekranowany elektronami.

Wodór obecny w lukach sieci krystalicznej jest stosunkowo ruchliwy i zdolny do poruszania się wewnątrz metalu zgodnie z prawami dyfuzji. Z tego względu określany jest mianem wodoru dyfuzyjnego. Atomy wodoru przemieszczając się na drodze dyfuzji pokonują pewną barierę energii potencjalnej, która dla niektórych metali (np. Fe- $\alpha$ ) jest na tyle niska, że współczynnik dyfuzji wodoru w temperaturze pokojowej jest porównywalny ze współczynnikiem dyfuzji jonów  $H^+$  w roztworach wodnych ( $\sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ).

Oprócz wodoru stanowiącego składnik roztworu międzywęzłowego, wodór w metalu może również występować w postaci atomów (lub jonów) związanych z defektami strukturalnymi (dyslokacje, granice ziaren, zanieczyszczenia, wtrącenia niemetaliczne). Ta postać wodoru, jako silniej związana, charakteryzuje się mniejszą ruchliwością i nosi nazwę wodoru pułapkowanego odwracalnie. Ze względu na różnorodność defektów, energia wiązania wodoru z pułapkami, a tym samym i energia aktywacji uwalniania wodoru z pułapek jest różna.

Wreszcie wodór może być obecny w metalu w postaci wodoru cząsteczkowego znajdującego się w szczelinach i pęcherzach, a więc będący w stosunku do metalu odrębną fazą. Pochodzenie tego wodoru może być dwojakie. Pierwsze wynika z faktu, że rozpuszczalność wodoru w metalach wzrasta ze wzrostem temperatury. Wobec tego, podczas oziębiania metalu nasyconego wodorem w wyższej temperaturze może dochodzić do stanu przesylenia, wydzielania wodoru w postaci cząsteczkowej i wytworzenia mikropęcherzy i mikroszczelin. Drugim procesem jest desorpcja chemiczna (rekombinacja) atomów wodoru w predestynowanych do tego miejscach, którymi są istniejące w metalu wolne przestrzenie (pustki), np. na granicy wtrącenia niemetalicznego z osnową metalu. W temperaturze pokojowej, wodór w postaci cząsteczkowej można praktycznie traktować jako wodór pułapkowany nieodwracalnie, co oznacza, że transport wodoru zachodzi praktycznie jedynie

do wnętrza takiej pułapki [42,43]. Prowadzi to do znacznego wzrostu ciśnienia wodoru w pułapce, skutkujące powiększaniem się pęcherza lub pęknięcia aż do rozerwania metalowego elementu włącznie (tzw. nieodwracalna kruchość wodorowa).

Powyższy podział wodoru na wodór dyfuzyjny, pułapkowany odwracalnie i pułapkowany nieodwracalnie jest w pewnym sensie umowny. Na przykład ze wzrostem temperatury energia zaabsorbowanych atomów wodoru może wzrosnąć na tyle, że część „słabszych” pułapek przestaje wiązać wodór w zauważalny sposób, natomiast pułapki nieodwracalne mogą stawać się pułapkami odwracalnymi.

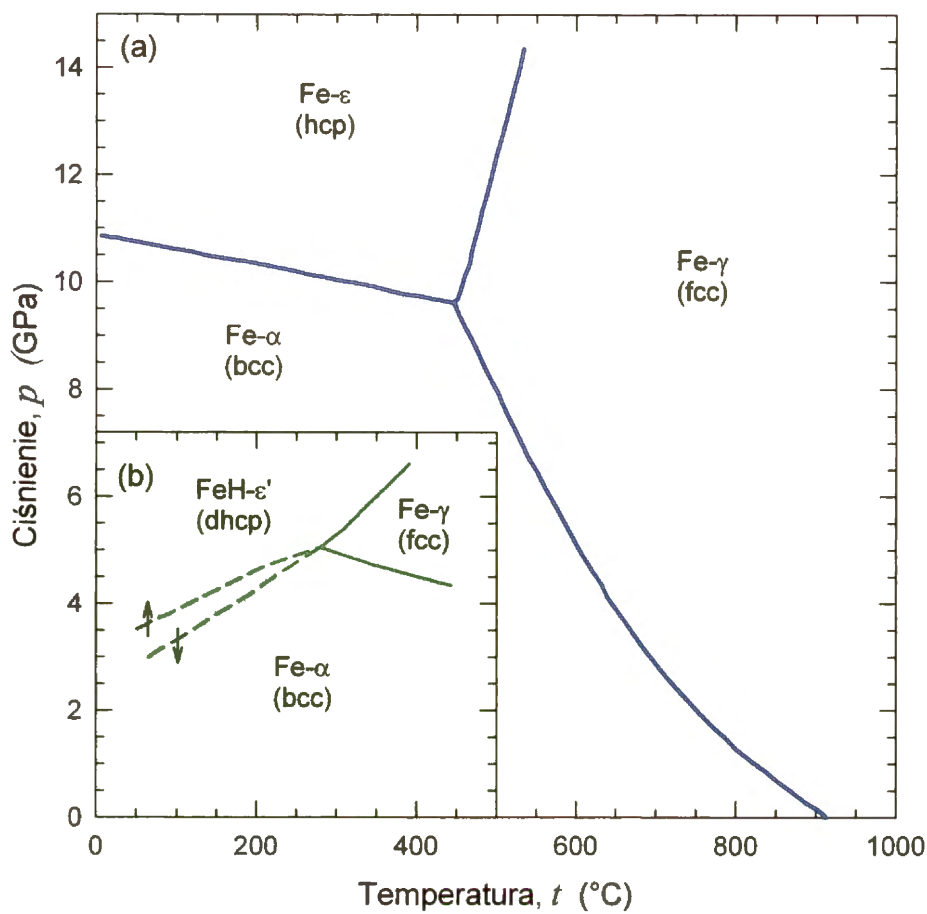
#### 2.4.1. Układ żelazo – wodór

Żelazo jest metalem przejściowym o stosunkowo dużej reaktywności w stosunku do wodoru. Wodór cząsteczkowy w kontakcie z powierzchnią żelaza ulega dysocjacyjnej chemisorpcji już w temperaturze pokojowej, a duża szybkość tego procesu sugeruje, że jego energia aktywacji musi być mała [38]. Badania kinetyki chemisorpcji wodoru pod niskim ciśnieniem, począwszy od temperatury 78 K wykazały, że energia aktywacji dysocjacyjnej chemisorpcji wodoru rośnie wraz ze wzrostem stopnia pokrycia od wartości bardzo małej do ok. 25 kJ/mol dla dużego stopnia pokrycia [44]. Ciepło adsorpcji wodoru dla  $\theta_H = 0.22-0.45$  ML jest ujemne (proces egzotermiczny) i wynosi  $\Delta H_{ads} = -1.05 \pm 0.10$  eV/cząst.  $H_2$  ( $-101 \pm 10$  kJ/mol) [45]. Badania oddziaływania wodoru zarówno z różnymi płaszczyznami sieciowymi monokryształów żelaza [46,47], powierzchnią polikrystalicznej folii [46], jak i cienkich naparowanych filmów [48,49,50] sugerują istnienie trzech stanów wodoru. Wyróżnić można mianowicie najsilniej związany atomowy stan wodoru  $\beta_s^-$ , słabiej związany atomowy stan  $\beta_w^-$ , oraz najslabiej związany molekularny stan  $\alpha_E^-$ , o energiach aktywacji desorpcji odpowiednio 89.8, 67.8 i 28.5 kJ/mol [49]. Uważa się [50], że molekularna forma  $\alpha_E^-$  jest prekursorem w procesie powstawania adsorbatu atomowego  $\beta_s^-$  i  $\beta_w^-$ . Transformacja  $\alpha_E^- \rightarrow \beta_s^-$  jest prawdopodobnie procesem nieaktywowanym. Forma  $\beta_s^-$  tworzy się jako pierwsza i jej ilość może wzrastać aż do osiągnięcia pewnego charakterystycznego stopnia pokrycia  $\theta_M$  (tym wyższego im niższa jest temperatura). Począwszy od stopnia pokrycia  $\theta_M$  pojawia się następna forma  $\beta_w^-$  i warstwa atomowego adsorbatu staje się heterogeniczna. Transformacja  $\alpha_E^- \rightarrow \beta_w^-$  jest już procesem aktywowanym, a jego energia aktywacji zależy od stopnia pokrycia powierzchni atomowym wodorem. Wszystkie trzy przedstawione formy

zaadsorbowanego wodoru są spolaryzowane ujemnie w stosunku do metalu. Ujemną polaryzację adsorbatu wodorowego przewidują też autorzy teoretycznej pracy [51]. Postulują oni, że wiązanie Fe-H jest wiązaniem kowalencyjnym formalnie odpowiadającym przeniesieniu jedynie  $\sim 0.1$  elektronu z atomów żelaza do zaadsorbowanego atomu wodoru w centrum adsorpcji na płaszczyźnie Fe(110). Na podstawie obliczeń przewidują oni również, że dyfuzja powierzchniowa zaadsorbowanych atomów wodoru zachodzi po zygzakowatej drodze pomiędzy sąsiednimi centrami adsorpcji, charakteryzującej się niską ( $< 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) energią aktywacji przeskoku między centrami adsorpcji.

Przenikanie wodoru przez żelazo w wysokiej temperaturze zaobserwowali i opisali po raz pierwszy Deville i Troost [52] w 1863 r. Rok później istnienie tego zjawiska potwierdził również Cailletet [53]. On to również jako pierwszy opisał wnikanie wodoru wydzielającego się podczas wytrawiania stali w rozcieńczonym kwasie siarkowym [54]. Wnikanie wodoru wydzielanego elektrolitycznie z roztworu kwaśnego na katodzie żelaznej pierwsi opisali Bellati i Lussana [55] w 1888 r.

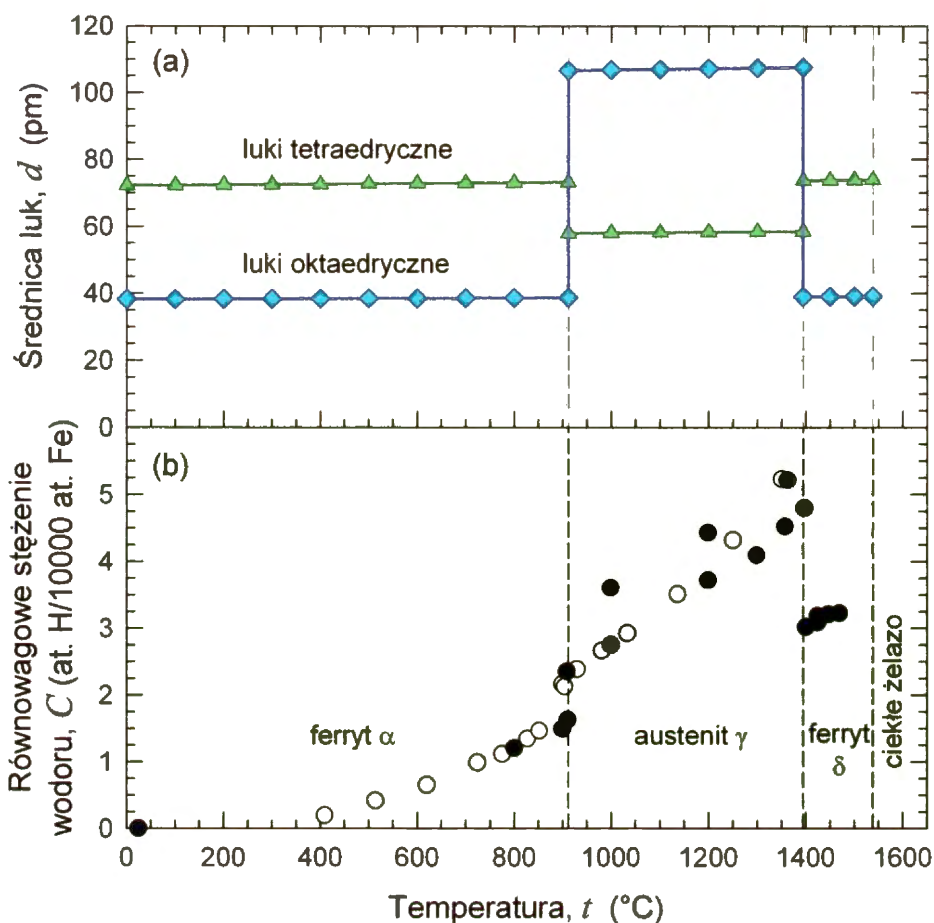
Dla rozpuszczalności i dyfuzji wodoru w żelazie najistotniejsze znaczenie mają temperatura oraz ciśnienie. Temperatura ma wpływ nie tylko na wzajemną aktywność chemiczną wodoru i żelaza, ale także na wielkość komórki elementarnej metalu (rozszerzalność cieplna, odmiany alotropowe), a tym samym na wielkość luk dostępnych dla wodoru. Pod ciśnieniem normalnym żelazo może występować w kilku odmianach alotropowych. Poniżej  $912 \text{ }^\circ\text{C}$  termodynamicznie trwałą jest odmiana  $\alpha$  o sieci krystalicznej regularnej przestrzennie centrowanej A2 (bcc), zwana ferrytem. Do temperatury  $768 \text{ }^\circ\text{C}$  (punkt Curie) wykazuje ona właściwości ferromagnetyczne, a powyżej tej temperatury jest paramagnetyczna. W zakresie temperatur od  $912 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $1394 \text{ }^\circ\text{C}$  termodynamicznie trwałą jest odmiana  $\gamma$  o sieci krystalicznej regularnej ściennie centrowanej A1 (fcc), zwana austenitem. Od  $1394 \text{ }^\circ\text{C}$  do temperatury topnienia  $1538 \text{ }^\circ\text{C}$  termodynamicznie trwałą jest ponownie odmiana o sieci krystalicznej regularnej przestrzennie centrowanej (bcc) A2 zwana ferrytem  $\delta$ . Pod ciśnieniem normalnym w zakresie temperatur od  $1538 \text{ }^\circ\text{C}$  do ok.  $2740 \text{ }^\circ\text{C}$  żelazo występuje w stanie ciekłym. Istnieje również odmiana  $\epsilon$  o sieci krystalicznej heksagonalnej zwartej A3 (hcp), która jest termodynamicznie trwałą jedynie pod wysokim ciśnieniem rzędu kilkunastu GPa (Rys. 11a).



Rys. 11. Diagram fazowy żelaza [56] (a), oraz diagram fazowy układu Fe-FeH-H<sub>2</sub> [57] (b).

Równowagowa rozpuszczalność wodoru w ferrycie  $\alpha$  pod ciśnieniem normalnym w temperaturze pokojowej jest znikoma, rzędu  $5 \cdot 10^{-4}$  ppm, co odpowiada 1 atomowi wodoru na 36 milionów atomów żelaza<sup>a</sup>. Ze wzrostem temperatury rozpuszczalność wodoru w ferrycie rośnie (Rys. 12a). Skokowy wzrost rozpuszczalności wodoru przy przejściu od ferrytu  $\alpha$  do austenitu  $\gamma$  oraz skokowy spadek rozpuszczalności przy przejściu od austenitu do ferrytu  $\delta$  wiązany jest z tym, że w sieci austenitu luki międzywęzłowe są większe (Rys. 12b).

<sup>a</sup> W praktyce możliwe jest osiągnięcie stanu znacznego przesylenia wodorem do stężenia rzędu 100 ppm, na przykład przez nasycanie żelaza wodorem wydzielanym elektrochemicznie.



Rys. 12. Średnica luk w sieci krystalicznej żelaza (a) oraz równowagowe stężenie atomowe wodoru w żelazie (b); (punkty otwarte [58], punkty zamknięte [59]), pod ciśnieniem normalnym gazowego wodoru).

Wśród badaczy panuje zgodność, że wódór w żelazie  $\alpha$  i  $\delta$  zajmuje luki tetraedryczne [60,61]. W przypadku żelaza  $\gamma$ , luki tetraedryczne (mniejsze nieco niż w żelazie  $\alpha$ ) również uważa się za trwałe pozycje atomów wodoru w sieci metalu [62,63], choć dwa razy większe od nich luki oktaedryczne z pewnością mają udział w absorpcji wodoru, skoro rozpuszczalność wodoru w austenicie jest większa niż w ferrycie. Obliczenia teoretyczne [64] sugerują, że atomy wodoru zajmują w żelazie  $\alpha$  luki tetraedryczne, gdzie znajduje się ich minimum energii potencjalnej. Dyfuzja wodoru w tej odmianie żelaza odbywa się z jednej luki tetraedrycznej do sąsiedniej luki tetraedrycznej po zakrzywionym torze z ominięciem luk oktaedrycznych. Powodem takiego zachowania jest wysoka bariera energetyczna wejścia do stosunkowo niewielkiej luki oktaedrycznej oraz znajdujący się w niej punkt siodłowy energii potencjalnej destabilizujący przebywanie w niej atomu wodoru. Prezentowane obliczenia dowodzą również, że rozpuszczanie się w żelazie  $\alpha$  zaadsorbowanego na powierzchni atomu

wodoru jest procesem endotermicznym, co jest zgodne z obserwowaną eksperymentalnie bardzo niską rozpuszczalnością wodoru w ferrycie. Rozpuszczalność wodoru w ciekłym żelazie jest natomiast znacznie większa niż w fazie stałej i przykładowo w temperaturze krzepnięcia wynosi 13.4 at. H/10000 at. Fe.

Stężenie równowagowe wodoru w żelazie zależy również od ciśnienia gazowego wodoru. Jak to najpierw wykazano dla palladu [65], a później również dla żelaza [66], stężenie wodoru w metalu jest proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z ciśnienia gazowego wodoru. Przyjmuje się powszechnie, że zależność ta wiąże się z dysocjacją cząsteczki wodoru na atomy wnikające następnie do metalu, czyli z równowagą między wodorem atomowym rozpuszczonym w sieci metalu i cząsteczkowym wodorem gazowym otaczającym metal.

Wodór obecny w sieci krystalicznej żelaza wpływa na zakres trwałości poszczególnych faz (Rys. 11b). Zgodnie z regułą przekory obszar trwałości fazy  $\gamma$  (fcc), w której wodór rozpuszcza się bardziej, zwiększa się kosztem słabiej rozpuszczającej go fazy  $\alpha$  (bcc). Natomiast w miejsce fazy  $\varepsilon$  (hcp) powstaje faza  $\varepsilon'$  (dhcp), będąca w istocie międzywęzłowym wodorkiem żelaza (z atomami wodoru zajmującymi luki oktaedryczne) o składzie zbliżonym do FeH [67], której obszar trwałości również jest znacznie powiększony kosztem fazy  $\alpha$ . Wodorek żelaza nie jest trwały w normalnych warunkach i w temperaturze pokojowej tworzy się dopiero przy ciśnieniu wodoru powyżej 3.5 GPa, a ulega rozkładowi przy ciśnieniu poniżej 2.2 GPa [68]. Może być on natomiast przetrzymywany w metastabilnym stanie pod ciśnieniem normalnym po uprzednim schłodzeniu go poniżej temperatury 150 K [69].

## 2.5. Wnikanie wodoru wydzielanego elektrochemicznie do metalu

Wnikanie do metalu wodoru wydzielanego elektrochemicznie (tzw. wodoru katodowego) nie jest jeszcze dostatecznie wyjaśnione. Badania tego procesu, w przeciwieństwie do badań wnikania wodoru z fazy gazowej, napotykają na duże trudności eksperymentalne i interpretacyjne, których głównymi przyczynami są:

- a) Niedostateczna znajomość mechanizmu reakcji elektrochemicznego wydzielania wodoru, oraz jego duża wrażliwość na warunki panujące w obszarze przyelektrodowym.

- b) Zmienne warunki panujące przy elektrodzie (skład elektrolitu i stężenia poszczególnych składników), często różniące się znacznie od warunków panujących w głębi elektrolitu.
- c) Zmiany stanu powierzchni metalu, wynikające z jego skłonności do korozji w środowiskach wodnych, a także z powodu selektywnej adsorpcji lub elektrochemicznego osadzania składników elektrolitu na jego powierzchni. Niektóre zanieczyszczenia już w śladowych ilościach mogą działać jako promotory lub inhibitory wnikania wodoru.
- d) Postępujące zmiany w strukturze wnętrza metalu (szczególnie warstw przypowierzchniowych) pod wpływem wnikającego wodoru – tworzenie mikroszczelin na powierzchni oraz pęcherzy wodorowych w metalu, stanowiących przeszkodę na drodze wnikania wodoru w głąb metalu.

Nieuwzględnienie powyższych czynników może prowadzić do błędnej interpretacji uzyskiwanych wyników.

W literaturze rozważane są dwa różne modele wnikania wodoru katodowego do metalu. Pierwszy z nich, tzw. model bezpośredni, zaproponowany przez badaczy rosyjskich [70,71,72] zakłada, że pochodzący z elektrolitu wodór w postaci protonu w jednym elementarnym akcie reakcyjnym ulega absorpcji połączonej z jednoczesną redukcją



Reakcja absorpcji oraz reakcja wydzielania wodoru zachodzą niezależnie od siebie. Powyższy model implikuje odpowiednie zależności wiążące szybkość absorpcji wodoru, wyrażoną szybkością przenikania wodoru  $i_p$  przez metalową membranę, a stopniem katodowej polaryzacji elektrody, wyrażonej przez nadpotencjał  $\eta$  reakcji wydzielania wodoru i gęstość prądu katodowego  $i_c$  [11]:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \ln i_p} = -\frac{RT}{F} \quad (71)$$

$$i_p \sim i_c^2 \quad (72)$$



Ponieważ w praktyce nie obserwuje się powyższych zależności, bezpośrednie wnikanie protonów do metalu nie jest raczej brane pod uwagę.

Drugi z zaproponowanych modeli, obecnie powszechnie przyjmowany, tzw. model pośredni postuluje, że najpierw w wyniku redukcji jonów  $H_3O^+$  (równanie (3)) względnie cząsteczek  $H_2O$  (równanie (4)) tworzy się na powierzchni katody zaadsorbowany atom wodoru, który następnie wnika w głąb metalu [11,73,74]



lub też desorbuje na drodze chemicznej (równanie (5)) bądź elektrochemicznej (równania (6) lub (7)). Model ten wskazuje na prostą zależność szybkości wnikania od stopnia pokrycia powierzchni zaadsorbowanym wodorem. Ponieważ w praktyce stopień pokrycia powierzchni wodorem zależy od potencjału katody, gęstości prądu katodowego i aktualnego w danych warunkach mechanizmu HER, szybkość wnikania wodoru może być złożoną funkcją tych parametrów.

Szczegółową analizę wnikania katodowego wodoru przeprowadzili McBreen i Genshaw [75], uwzględniając różne mechanizmy HER oraz różne typy izotermy adsorpcji wodoru (Tabela 2). Dla małych stopni pokrycia ( $\theta \ll 1$ ), gdy oddziaływania między zaadsorbowanymi atomami są zaniedbywalne, dobrze sprawdza się izoterma Langmuira, zakładająca stałość standardowej entalpii swobodnej adsorpcji. Izoterma ta może być również stosowana dla dużych stopni pokrycia ( $(1-\theta) \ll 1$ ) [8]. Natomiast dla pośrednich stopni pokrycia, gdy nie można zaniedbać wzajemnego oddziaływania zaadsorbowanych atomów, sytuację lepiej opisuje izoterma Frumkina, równorzędna z izoterma Tomkina<sup>a</sup>, zakładająca liniową zależność standardowej entalpii swobodnej adsorpcji od stopnia pokrycia [76-79]

$$\Delta G_{\theta}^{\circ} = \Delta G_0^{\circ} + fRT\theta \quad (74)$$

gdzie  $f$  jest bezwymiarowym czynnikiem opisującym odchylenie od niezakłóconej adsorpcji opisywanej izoterma Langmuira. Dla dużych stopni pokrycia ( $\theta_H \approx 1$ ), dla wszystkich powyższych mechanizmów  $i_p$  staje się niezależne od  $i_c$  i  $\eta$  ( $-d\eta/d \ln(i_p) = \infty$ ,  $i_p \sim |i_c|^0$ ).

<sup>a</sup> Izotermy te różnią się jedynie interpretacją fizycznego znaczenia czynnika  $f$ . Dla izotermy Tomkina charakteryzuje on szerokość równomiernego rozkładu statystycznego energii adsorpcji na heterogenicznej powierzchni, natomiast dla izotermy Frumkina charakteryzuje on wzrastające liniowo wraz ze stopniem pokrycia wzajemne oddziaływanie między cząsteczkami adsorbentu.

Tabela 2. Zależności pomiędzy nadpotencjałem  $\eta$ , gęstością prądu katodowego  $i_c$  i szybkością przenikania wodoru przez metalową membranę w stanie ustalonym  $i_p^\infty$  dla różnych mechanizmów HER; katodowy współczynnik przejścia  $\alpha = 0.5$ ; stopień pokrycia  $\theta_H \ll 1$ ; Lan. – izoterma Langmuira, Tom. – izoterma Tomkina [75].

Mechanizm reakcji wydzielania wodoru	Nachylenie Tafela $-\frac{\partial \eta}{\partial \ln  i_c }$		Rząd reakcji $-\frac{\partial \ln  i_c }{\partial \text{pH}}$		$-\frac{\partial \eta}{\partial \ln i_p^\infty}$		$i_p^\infty \sim f( i_c )$		
	izoterma →	Lan.	Tom.	Lan.	Tom.	Lan.	Tom.	Lan.	Tom.
Powolne rozładowanie – szybka desorpcja chemiczna (15)		$\frac{2RT}{F}$	$\frac{2RT}{F}$	1	1	$\infty$	$\infty$	$ i_c ^0$	$ i_c ^0$
Powolne rozładowanie – szybka desorpcja elektrochemiczna (16)		$\frac{2RT}{F}$	$\frac{RT}{F}$	1	3/2	$\frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{2F}$	$ i_c ^{-2}$	$ i_c ^{-1}$
Szybkie rozładowanie – powolna desorpcja chemiczna (17)		$\frac{RT}{2F}$	$\frac{RT}{F}$	2	1	$\frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{F}$	$ i_c ^{1/2}$	$ i_c $
Szybkie rozładowanie – powolna desorpcja elektrochemiczna (18)		$\frac{2RT}{3F}$	$\frac{RT}{F}$	2	3/2	$\frac{RT}{F}$	$\frac{RT}{F}$	$ i_c ^{2/3}$	$ i_c $
Sprężone rozładowanie – desorpcja chemiczna (19)		$\frac{2RT}{F}$	$\frac{3RT}{F}$	1	2/3	$\frac{4RT}{F}$	$\frac{3RT}{2F}$	$ i_c ^{1/2}$	$ i_c $
Sprężone rozładowanie – desorpcja elektrochemiczna (20)		$\frac{2RT}{F}$	$\frac{2RT}{F}$	1	1	$\infty$	$\infty$	$ i_c ^0$	$ i_c ^0$

Przedstawione w Tabeli 2 zależności  $i_p^\infty$  od  $i_c$  odnoszą się do rzeczywistych gęstości prądu na powierzchni metalu. W praktyce zwykle znane są jedynie geometryczne gęstości prądów  $i_g$ , odniesione do geometrycznego pola powierzchni elektrody  $A_g$ , ponieważ rzeczywiste pole powierzchni  $A_r$  jest nieznane i ponadto może ulegać zmianie w czasie doświadczenia. Geometryczna ( $i_g$ ) i rzeczywista ( $i_r$ ) gęstość prądu związane są zależnością

$$i_g = i_r \frac{A_r}{A_g} \quad (75)$$

Jeśli więc rzeczywista gęstość prądu wnikania wodoru  $i_{p,r}$  jest proporcjonalna do rzeczywistej gęstości prądu wydzielania wodoru  $i_{c,r}$  w potęgę  $\gamma$  (Tabela 2), wówczas mierzone doświadczalnie, geometryczne gęstości prądu przenikania i wydzielania wodoru związane są zależnością:

$$i_{p,g} \sim \left( \frac{A_r}{A_g} \right)^{1-\gamma} \cdot |i_{c,g}|^\gamma \quad (76)$$

Z powyższej zależności wynika, że w trakcie galwanostaticznej polaryzacji katodowej ( $i_{c,g} = \text{const.}$ ), dla  $\gamma < 1$  mierzona gęstość prądu przenikania wodoru  $i_{p,g}$  rośnie ze wzrostem rozwinięcia powierzchni, zaś dla  $\gamma = 1$   $i_{p,g}$  od zmian rozwinięcia powierzchni nie zależy.

## 2.6. Przenikanie wodoru przez metalową membranę

Przenikanie wodoru przez metalową membranę obejmuje trzy zasadnicze etapy:

- a) wnikanie zaadsorbowanych atomów wodoru z powierzchni metalu (73) do warstwy podpowierzchniowej metalu,
- b) migrację atomów wodoru przez membranę na drodze dyfuzji,
- c) wychodzenie wodoru z metalu na powierzchnię drugą stroną membrany



Dalsze losy atomu wodoru, który opuścił membranę ( $\text{MH}_{\text{ads}}$ ) zależą od warunków panujących na jej powierzchni. Może on desorbować na drodze chemicznej (5), a w środowisku wodnym może również desorbować na drodze elektrochemicznej (6) lub (7), albo może zostać utleniony w wyniku reakcji (8) lub (9).

Atomy wodoru, wnikając pod powierzchnię metalu, zajmują miejsca w lukach jego sieci krystalicznej. Ruch pojedynczych atomów wodoru w sieci metalu polega na przechodzeniu z luki do luki. W ujęciu makroskopowym, ruch ten opisują prawa dyfuzji, mianowicie:

- a) Pierwsze prawo Ficka, wyrażające proporcjonalność gęstości strumienia dyfundującego wodoru  $j_H$  do gradientu stężenia wodoru  $\Delta C_H$  [80]

$$j_H = -D_H \nabla C_H \quad (78)$$

gdzie  $D_H$  jest współczynnikiem dyfuzji wodoru w metalu.

b) Drugie prawo Ficka, określające zmiany stężenia dyfundującego wodoru w czasie [80]

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = D_H \Delta C_H \quad (79)$$

Powyższe równanie jest słuszne przy założeniu, że współczynnik dyfuzji jest niezależny od stężenia. Jeśli tak nie jest, wówczas równanie (79) musi być zastąpione przez

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = \nabla(D_H \nabla C_H) \quad (80)$$

W badaniach przenikania wodoru przez membranę, strumień wodoru zwykle jest prostopadły do płaszczyzny membrany. Odpowiada to dyfuzji jednowymiarowej i równania (78), (79) i (80) upraszczają się odpowiednio do

$$j_H = -D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad (81)$$

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} \quad (82)$$

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \right) \quad (83)$$

Metody rozwiązywania powyższych równań różniczkowych można znaleźć w fundamentalnych książkach na temat dyfuzji masy [81,82] oraz pokrewnemu jej przewodnictwu ciepła [83]. Rozwiązania tych równań dla określonych warunków początkowych i brzegowych oraz porównanie ich z doświadczalnymi przebiegami szybkości przenikania wodoru stanowi podstawę wyznaczania współczynnika dyfuzji wodoru w metalu,

rozkładu stężenia wodoru dyfuzyjnego i pułapkowanego w metalu, oraz określania modelu wnikania wodoru do metalu [84-89].

Najprostszym przypadkiem jest przenikanie wodoru w stanie ustalonym<sup>a</sup>, gdy stężenie wodoru w membranie nie zmienia się w czasie ( $\partial C_H/\partial t = 0$ ). W stanie ustalonym wypadkowe szybkości poszczególnych etapów przenikania wodoru przez membranę są sobie równe. Jeśli założyć, że współczynnik dyfuzji wodoru w membranie nie zależy od stężenia wodoru w metalu oraz jest taki sam w każdym miejscu membrany, to całkując równanie (81) w przedziale od  $x = 0$  (wejściowa strona membrany) do  $x = L$  (wyjściowa strona membrany) otrzymuje się równanie na gęstość strumienia wodoru przenikającego przez membranę w stanie ustalonym

$$j_H = D_H \frac{C_{H,0} - C_{H,L}}{L} \quad (84)$$

gdzie:  $C_{H,0}$  – stężenie wodoru w membranie pod jej stroną wejściową ( $x = 0$ ),  $C_{H,L}$  – stężenie wodoru w membranie pod jej stroną wyjściową ( $x = L$ ),  $L$  – grubość membrany.

Szybkość przenikania,  $j_H$ , określa się doświadczalnie mierząc ilość wodoru wychodzącego z jednostki powierzchni membrany w jednostce czasu. Stosuje się w tym celu metody klasyczne, w których wodor desorbuje do fazy gazowej, powodując wzrost ciśnienia w przestrzeni o stałej objętości lub wzrost objętości pod stałym ciśnieniem, oraz metodę elektrochemiczną zaproponowaną przez Devanathana i Stachurskiego [90,91]. W niniejszej pracy do badania przenikania wodoru zastosowano metodę elektrochemiczną, dlatego celowe jest jej krótkie omówienie.

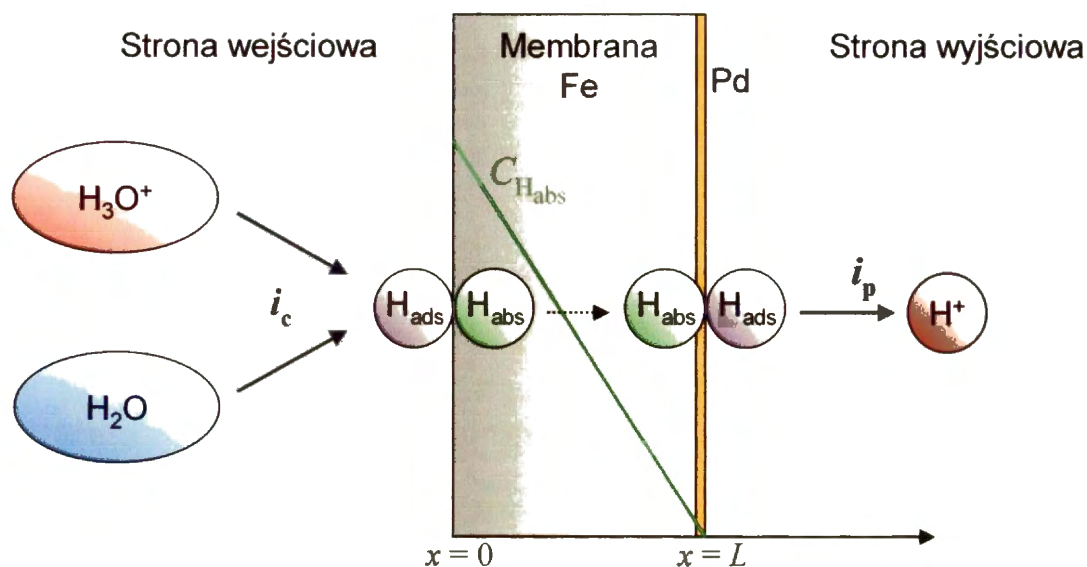
### 2.6.1. Metoda elektrochemiczna przenikania wodoru i jej zastosowania

W metodzie tej jedna ze stron metalowej membrany o grubości  $L$  (tzw. strona wejściowa,  $x = 0$ ) znajduje się w kontakcie ze źródłem wnikającego wodoru, natomiast druga strona membrany (tzw. strona wyjściowa,  $x = L$ ), będąca w kontakcie z zasadowym elektrolitem, utrzymywana jest przy odpowiednio dobranym potencjale anodowym,

---

<sup>a</sup> Stan ustalony - stan niezmienny w czasie, będący wynikiem ustalenia się w danym układzie równowagi dynamicznej pomiędzy zachodzącymi w nim procesami, które same mogą nie być w stanie równowagi termodynamicznej. W szerszym rozumieniu, układ ewoluujący w czasie również można uważać za układ w stanie ustalonym, jeśli szybkość jego ewolucji jest dostatecznie mała w porównaniu z szybkością ustalania się równowagi dynamicznej.

zapewniającym natychmiastowe elektrochemiczne utlenienie desorbującego z membrany wodoru (reakcje (8) i (9)).



Rys. 13 Elektrochemiczna metoda pomiaru szybkości przenikania wodoru przez metalową membranę.

Prąd anodowy  $i_p$  mierzony po stronie wyjściowej, odpowiadający szybkości desorpcji wodoru z membrany, jest zarazem miarą szybkości przenikania wodoru przez membranę. W przypadku żelaza i stali, wyjściową stronę membrany pokrywa się zwykle elektrolitycznie cienką warstwą palladu w celu obniżenia prądu anodowego roztwarzania metalu oraz przyspieszenia elektrochemicznej jonizacji atomów wodoru. Zaletami metody elektrochemicznej, w porównaniu z metodami klasycznymi, są znacznie większa czułość, możliwość łatwej i ciągłej rejestracji szybkości przenikania/desorpcji wodoru, jak również zachowanie dogodnego warunku brzegowego odnośnie zerowego pokrycia wodorem wyjściowej strony membrany ( $\theta_H = 0$ ) i, w konsekwencji, zerowego stężenia wodoru w membranie tuż pod powierzchnią ( $C_{H,L} = 0$ )<sup>a</sup>. Pewnym ograniczeniem metody elektrochemicznej jest stosunkowo niewielki zakres temperatur, w których może być stosowana, wynikający z konieczności kontaktu badanej membrany z elektrolitem<sup>b</sup>.

<sup>a</sup> W metodach klasycznych bazujących na desorpcji wodoru do fazy gazowej, stopień pokrycia wodorem wyjściowej strony membrany oraz stężenie wodoru bezpośrednio pod powierzchnią mogą być niewielkie, lecz nie są zerowe.

<sup>b</sup> Można sobie wyobrazić zastosowanie tej metody w wyższych temperaturach, stosując elektrolit pod zwiększonym ciśnieniem lub sole stopione [92], a także dla niskich temperatur z zastosowaniem przewodzących elektrolitów stałych (dla przykładu, zastosowanie dekahydratu wodorotlenku tetrametyloamoniowego pozwala na badanie HER w temperaturze ok. 110 K [93]).

Elektrochemiczna metoda przenikania/desorpcji wodoru, przy zachowaniu odpowiednich warunków, może być wykorzystana m.in. do określenia:

- a) współczynnika dyfuzji wodoru w metalu (efektywnego i rzeczywistego) [88],
- b) ilości wodoru dyfuzyjnego oraz ilości wodoru pułapkowanego odwracalnie (w danych warunkach) w metalu [89,94],
- c) rozkładu stężenia wodoru dyfuzyjnego i pułapkowanego w przekroju membrany [89,95],
- d) modelu wnikania wodoru (model stałego stężenia czy też model stałego strumienia wnikającego wodoru) [88];
- e) rzeczywistych wartości współczynnika dyfuzji oraz rzeczywistych dróg dyfuzji wodoru w odrębnych fazach w stopach dwufazowych [95,96,97].

Ponieważ w metodzie elektrochemicznej  $C_{H,L} = 0$ , przy założeniu stałego współczynnika dyfuzji wodoru, strumień przenikającego wodoru opisuje równanie

$$j_H = \frac{D_H C_{H,0}}{L} \quad (85)$$

Strumieniowi  $j_H$  odpowiada gęstość prądu utleniania desorbującego wodoru, czyli szybkość przenikania wodoru wyrażona w jednostkach gęstości prądu

$$i_p = \frac{FD_H C_{H,0}}{L} \quad (86)$$

## 2.7. Katodowa modyfikacja powierzchni żelaza

Pierwszym stadium w sumarycznym procesie przenikania wodoru przez membranę jest stadium wnikania, polegające na przejściu atomów wodoru zaadsorbowanych na powierzchni metalu tuż pod jego powierzchnię. Stąd stan powierzchni metalu ma istotne znaczenie dla przebiegu wnikania wodoru. Ponieważ żelazo jest metalem o stosunkowo wysokiej aktywności chemicznej, stan jego powierzchni silnie zależy od parametrów charakteryzujących środowisko, w którym się on znajduje, jak również od zachodzących na nim procesów (samorzutnych względnie wymuszonych).

Na powietrzu żelazo pokrywa się warstewką tlenków i wodorotlenków. W środowisku wodnym żelazo ulega korozji roztworząc się i ewentualnie pokrywając trudniej rozpuszczalnymi produktami korozji (tlenki, wodorotlenki, trudno rozpuszczalne sole). Standardowy potencjał elektrodowy  $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$  w  $25^\circ\text{C}$  wynosi  $-0.44 \text{ V}_{\text{NEW}}$ . W efekcie równowagowe stężenie jonów  $\text{Fe}^{2+}$  np. przy potencjale  $-0.5 \text{ V}_{\text{NEW}}$  wynosi zaledwie  $9.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  i maleje wykładniczo wraz z obniżaniem potencjału elektrody<sup>a</sup>. Z kolei, termodynamiczna stabilność warstwy tlenków, powstałych na żelazie w powietrzu, maleje wraz ze spadkiem pH oraz potencjału [98]. W rezultacie, w środowisku kwaśnym warstwa tlenków powinna się samorzutnie rozpuszczać<sup>b</sup>, w środowisku zasadowym powinna być trwała, natomiast polaryzacja katodowa w obydwu wypadkach powinna prowadzić do usuwania tej warstwy w wyniku redukcji tlenków do wolnego żelaza. Pomiar elipsometryczny [99,100] cyklicznego, elektrochemicznego utleniania żelaza i następnie redukcji powstałej warstwy pasywnej dowodzą jednak, że w środowisku zasadowym (w nieobecności substancji kompleksujących jony  $\text{Fe}^{2+}$ ) polaryzacja katodowa nie prowadzi do całkowitego usunięcia warstwy pasywnej z powierzchni metalu.

Z drugiej strony, w środowisku kwaśnym obserwuje się tzw. anomalne roztwarzanie żelaza przy potencjałach niższych od potencjału równowagowego. Przyczyny tego zjawiska nie zostały do tej pory jednoznacznie wyjaśnione. Próbuje się je tłumaczyć odrywaniem się małych okruchów metalu w wyniku wydzielania wodoru i ich roztwarzaniem się w elektrolicie [101-103], tworzeniem się rozpuszczalnego kompleksu, w którym żelazo jest na zerowym stopniu utlenienia, a następnie rozkładem tego kompleksu w elektrolicie z utworzeniem jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i cząsteczek  $\text{H}_2$  [104-106]. Niewątpliwie poważną przyczynę należy upatrywać w blokowaniu (choćby chwilowym) powierzchni metalu przez wydzielające się pęcherzyki gazowego wodoru, pod którymi potencjał metalu przesuwają się w stronę anodową na tyle, że zachodzi jego roztwarzanie [107-109]. Szybkość anomalnego roztwarzania żelaza polaryzowanego katodowo w kwaśnym elektrolicie słabo zależy od potencjału, rośnie zaś silnie ze wzrostem temperatury i obniżaniem pH elektrolitu [104,110,111]. Jak to wykazano w pracy [112], żelazo Armco polaryzowane katodowo przy stałym potencjale  $E_c = -0.70 \text{ V}_{\text{NEK}}$  ( $E_c = -0.46 \text{ V}_{\text{NEW}}$ ,  $i_c \approx -0.2 \text{ mA/cm}^2$ ) w środowisku kwaśnym ( $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) ulega anomalnemu roztwarzaniu, w wyniku którego początkowo ( $< 25 \text{ min}$

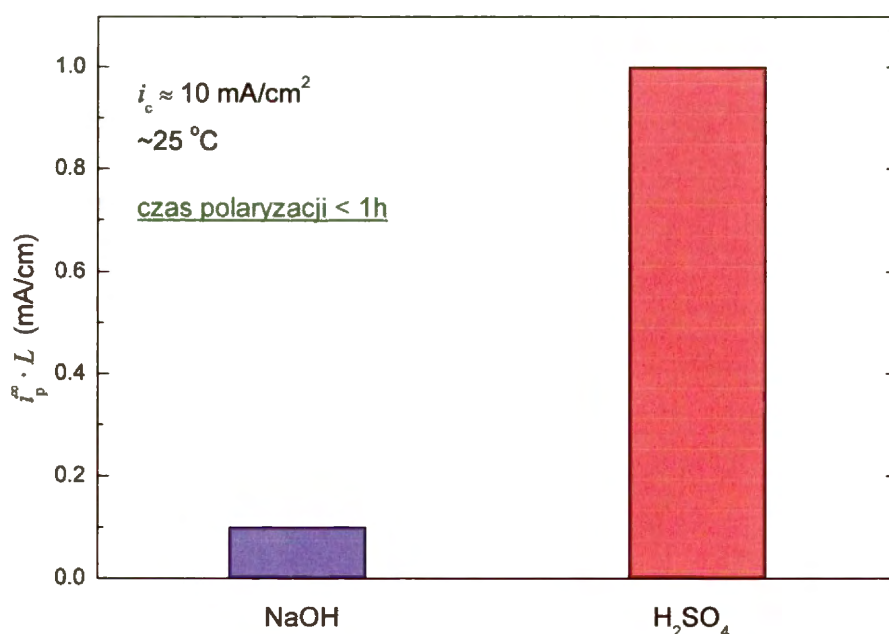
<sup>a</sup> Spadek stężenia równowagowego z obniżaniem potencjału elektrody jest tak szybki, że już potencjałowi  $-1.14 \text{ V}_{\text{NEW}}$  odpowiada teoretycznie tylko jeden jon  $\text{Fe}^{2+}$  na  $1 \text{ dm}^3$  roztworu.

<sup>b</sup> Chyba że roztwór jest silnie utleniający (np. stężony  $\text{HNO}_3$ ), co przesuwają potencjał korozyjny żelaza do obszaru trwałości warstwy tlenkowej.



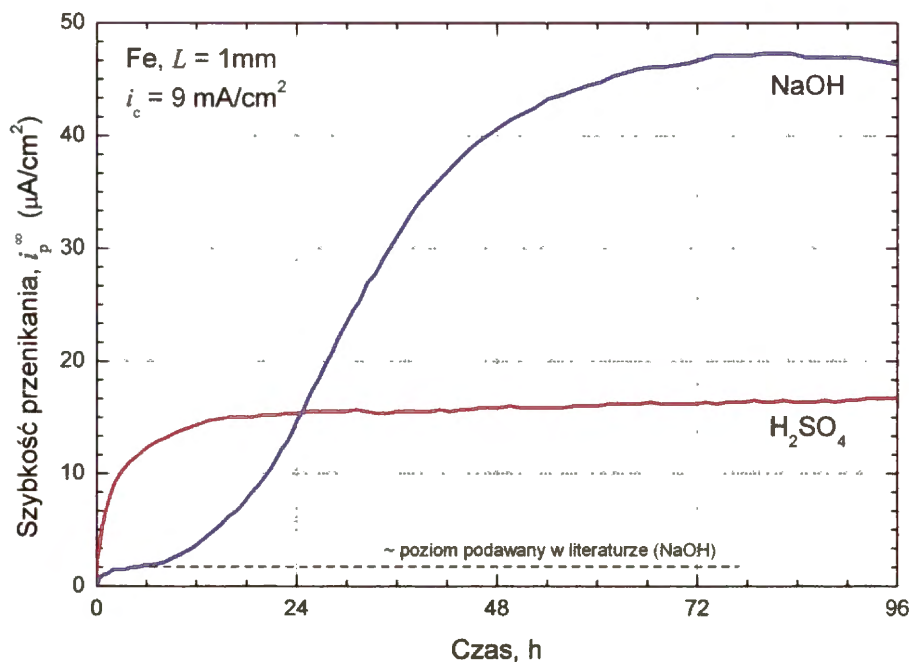
polaryzacji) poszczególne ziarna różniące się orientacją krystalograficzną roztwarzają się z różną szybkością, zaś po dłuższych czasach polaryzacji (> 30 min) cała powierzchnia ulega wygładzeniu.

Jednakże najbardziej frapującym zagadnieniem okazała się modyfikacja powierzchni żelaza w wyniku samej polaryzacji katodowej. Otóż większość wcześniejszych badań wnikania wodoru wydzielanego elektrochemicznie na żelazie obejmowała stosunkowo krótkie czasy polaryzacji katodowej (rzędu kilkudziesięciu minut), wystarczające do osiągnięcia stanu ustalonego przenikania wodoru przez badaną membranę. Wyniki tych badań wskazywały, że w porównywalnych warunkach (temperatura, gęstość prądu katodowego), wnikanie wodoru do żelaza jest znacznie bardziej intensywne w środowisku kwaśnym niż w środowisku zasadowym [11,113-118]<sup>a</sup> - Rys. 14. Fakt ten wiązano z jednej strony z obecnością resztek nie zredukowanej warstwy pasywnej w roztworach zasadowych, zaś z drugiej strony, z odsłonięciem aktywnej powierzchni metalu w roztworach kwaśnych w trakcie katodowej polaryzacji. Sugerowano również konkurencyjną adsorpcję i blokowanie miejsc aktywnych dla wnikania wodoru przez jony OH<sup>-</sup>, wytwarzane na elektrodzie w wyniku redukcji cząsteczek wody w roztworach zasadowych [116,117].



Rys. 14. Typowe wartości iloczynu ( $i_p^\infty \cdot L$ ), jako miary szybkości wnikania wodoru, dla membran żelaznych ładowanych katodowo wodorem w roztworach zasadowych i kwaśnych, przez stosunkowo krótki czas [11,113-118].

<sup>a</sup> Warto w tym miejscu przypomnieć, że fakt ten służył niektórym badaczom jako argument przemawiający za tzw. modelem bezpośredniego wnikania protonów do wnętrza metalu [70-72]. Obecnie model ten raczej nie jest brany pod uwagę.



Rys. 15. Zmiany szybkości przenikania wodoru przez membrany Fe Armco ładowane katodowo wodorem w stosunkowo długim czasie [119].

Okazuje się jednak, że katodowa polaryzacja żelaza, prowadzona nieprzerwanie w stosunkowo długim czasie, diametralnie zmienia powyższy obraz. O ile w roztworze kwaśnym (0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), wnikanie wodoru nie ulegało większym zmianom, o tyle w roztworze zasadowym (0.1M NaOH) obserwowano nieoczekiwanie niezwykle silny wzrost intensywności wnikania wodoru [119,120] - Rys. 15. W efekcie, po dostatecznie długim czasie, szybkość przenikania wodoru przez membrany ładowane katodowo w roztworze zasadowym przewyższała znacznie poziom obserwowany w roztworze kwaśnym. Zjawisko to można więc uznać za swoistą aktywację powierzchni żelaza dla wnikającego wodoru.

Aktywacja ta, w świetle pomiarów elipsometrycznych [119], a także obserwacji dokonanych za pomocą mikroskopu optycznego oraz elektronowego mikroskopu skaningowego [121], związana jest ze stopniowym usuwaniem (redukcją) warstwy tlenkowej powstałej na powietrzu oraz z tworzeniem się i wzrostem innej, porowatej warstwy silnie reaktywnego, rozdrobnionego żelaza. Tworzenie się tej nowej warstwy widoczne jest gołym okiem - początkowo jako zmatowienie powierzchni katody, a następnie jako stopniowe ciemnienie aż do osiągnięcia koloru czarnego. Wraz z postępującą aktywacją zmienia się też wielkość i ilość wydzielających się pęcherzyków gazowego wodoru. Początkowo są one

stosunkowo nieliczne, duże i tworzące się w pewnych miejscach katody. Z czasem jednak pęcherzyki stają się coraz drobniejsze i powstają równomiernie na całej powierzchni katody.

Charakterystycznym efektem towarzyszącym obserwowanej aktywacji jest obniżanie się potencjału elektrody (w warunkach galwanostatycznej polaryzacji) [121], co sugeruje wzrost nadpotencjału reakcji wydzielania wodoru. Wyniki elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) wskazują, że opór przeniesienia ładunku dla reakcji wydzielania wodoru jest skorelowany z intensywnością wnikania wodoru: intensywniejszemu wnikaniu odpowiadał większy opór przeniesienia ładunku. Równocześnie pojemność warstwy podwójnej rosła w miarę trwania katodowej polaryzacji i narastania porowatej warstwy żelaza na elektrodzie. [121,122]. Profile składu pierwiastkowego wytworzonej warstwy, uzyskane za pomocą spektroskopii elektronów Augera (AES) pokazały, że w miarę zagłębiania się w warstwę (w kierunku do powierzchni metalu) spada udział tlenu, a rośnie udział żelaza [121,123]. Świadczyć to może o utlenianiu się zewnętrznej części porowatej warstwy żelaza i obecności tam jego tlenków i wodorotlenków, pomimo katodowej polaryzacji. Trzeba jednak zaznaczyć, że oznaczona ilość tlenu mogła być zawyżona z powodu utleniania się żelaza na powietrzu podczas przenoszenia próbki. Z kolei obrazowanie powierzchni żelaza za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) po różnych czasach katodowej polaryzacji pokazało, że z czasem na powierzchni powstają podobne do stalagmitów stożki i słupy, które początkowo są porównywalnych rozmiarów, zaś po dłuższych czasach polaryzacji katodowej ulegają znacznemu zróżnicowaniu, osiągając nawet 0.7  $\mu\text{m}$  wysokości i 1  $\mu\text{m}$  średnicy [123].

Podobną aktywację powierzchni żelaza dla wnikania wodoru z roztworu zasadowego obserwowano zarówno dla żelaza bardzo czystego (99,998%) jak i dla żelaza Armco. Stwierdzono również, że w obecności w roztworze substancji kompleksującej jony  $\text{Fe}^{2+}$  (EDTA), aktywacja powierzchni żelaza dla wnikania wodoru staje się jeszcze silniejsza [119]. Nie obserwowano natomiast aktywacji żelaza po uprzednim poddaniu jego powierzchni obróbce w różnorodnych procesach azotowania plazmowego (wprowadzanie do warstwy powierzchniowej atomów: N, N+C, S+O+N, O+N+C) [124].

We wszystkich wspomnianych wyżej pracach dotyczących aktywacji powierzchni żelaza dla wnikania wodoru [119-124], roztworem podstawowym był 0.1 M NaOH o temperaturze 25 °C, a stosowana gęstość prądu wydzielania wodoru wynosiła zwykle 9 lub 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Tym samym, uzyskane wyniki charakteryzują zachowanie się katody żelaznej w stosunkowo wąskim zakresie parametrów, wpływających zarówno na reakcję wydzielania

wodoru jak i na wnikanie wodoru do metalu. Jak opisano wcześniej, przebieg tych dwóch, wzajemnie powiązanych procesów, silnie zależy np. od pH elektrolitu.

## 2.8. Podsumowanie części ogólnej

Reakcja elektrochemicznego wydzielania wodoru na metalach, w szczególności na żelazie, była od dawna znana i badana. Mimo pozornej prostoty, wiele aspektów tej reakcji pozostaje w dalszym ciągu niedostatecznie wyjaśnionych. Niewątpliwie wynika to z tego, że sumaryczna reakcja wydzielania wodoru składa się z wielu stadiów zarówno o charakterze procesów adsorpcyjnych, aktywacyjnych związanych z przeniesieniem ładunku (elektronu) przez granicę faz metal/elektrolit, jak i procesów transportu reagentów ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) do i od elektrody.

Elektrochemiczne wydzielanie wodoru z roztworów wodnych jest procesem specyficznym, odróżniającym się od typowego procesu elektrodowego. Mianowicie substraty ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) i produkty ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ) są zarazem składnikami roztworu podstawowego. Stąd na transport jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$  w pobliżu elektrody nakładają się reakcje między nimi samymi: dysocjacja cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  i rekombinacja jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$ . Nic więc dziwnego, że nawet w przypadku wirującej elektrody dyskowej, na której z zasady procesy transportu nie są zakłócone, matematyczny opis rozkładu stężeń reagentów w pobliżu elektrody jest skomplikowany i trudny do praktycznego wykorzystania. Dodatkowo transport reagentów w pobliżu elektrody jest zaburzony przez wydzielające się pęcherzyki gazowego wodoru.

W wypadku wielu metali, w tym żelaza i jego stopów, reakcji wydzielania wodoru towarzyszy wnikanie wodoru do wnętrza metalu. Najczęściej jest to zjawisko niepożądane, gdyż prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych metalu.

Wreszcie procesy wydzielania i wnikania wodoru komplikują się jeszcze bardziej z powodu nieodwracalnych przemian, jakim pod wpływem wodoru ulega wnętrze, a zwłaszcza przypowierzchniowe warstwy metalu. Jednym z efektów tej katodowej modyfikacji powierzchni jest uaktywnienie powierzchni żelaza dla wnikania wodoru.

### 3. CEL I ZAKRES PRACY

Nie ulega wątpliwości, że katodowa modyfikacja powierzchni żelaza, wpływająca silnie na proces wnikania wodoru do żelaza, nie może pozostawać obojętną dla przebiegu reakcji wydzielania wodoru. O ile niektóre aspekty tej modyfikacji w odniesieniu do wnikania wodoru zostały już częściowo zbadane i opisane, to jej wpływ na samą reakcję wydzielania wodoru nie był dotąd badany. Informacje literaturowe na temat mechanizmu reakcji wydzielania wodoru na żelazie zostały uzyskane na podstawie wyników pomiarów prowadzonych w stosunkowo krótkim czasie, w którym powierzchnia metalu nie ulegała jeszcze znaczącym zmianom.

Ponieważ procesy wydzielania i wnikania wodoru są ze sobą związane, więc jak najbardziej wskazane jest ich równoczesne badanie. Dlatego jako główny cel pracy uznano zbadanie i wyjaśnienie jak przebiegają i jak na siebie wzajemnie wpływają powyższe procesy, gdy powierzchnia żelaza ulega modyfikacji pod wpływem długotrwałej katodowej polaryzacji. W szczególności chodziło o:

- określenie mechanizmu i kinetyki reakcji wydzielania wodoru,
- określenie efektywności wnikania wodoru,
- powiązanie efektywności wnikania wodoru z parametrami kinetycznymi reakcji wydzielania wodoru.

Dla osiągnięcia celów pracy wykonano jednoczesne pomiary szybkości przenikania wodoru oraz pomiary krzywych polaryzacji dla membran żelaznych ulegających postępującej modyfikacji powierzchniowej w wyniku długotrwałej katodowej polaryzacji. Pomiary przeprowadzono w warunkach pracy wirującej elektrody dyskowej, pozwalającej nie tylko kontrolować procesy transportu, ale również zmieniać pH roztworu przy powierzchni elektrody bez konieczności zmiany pH elektrolitu podstawowego

Zasadnicze znaczenie dla wyciągnięcia poprawnych wniosków ma właściwa analiza otrzymanych wyników. Dlatego ważną część pracy stanowi zaproponowany i opracowany model matematyczny, opisujący procesy transportu w granicznej warstwie dyfuzyjnej oraz reakcje na powierzchni elektrody.

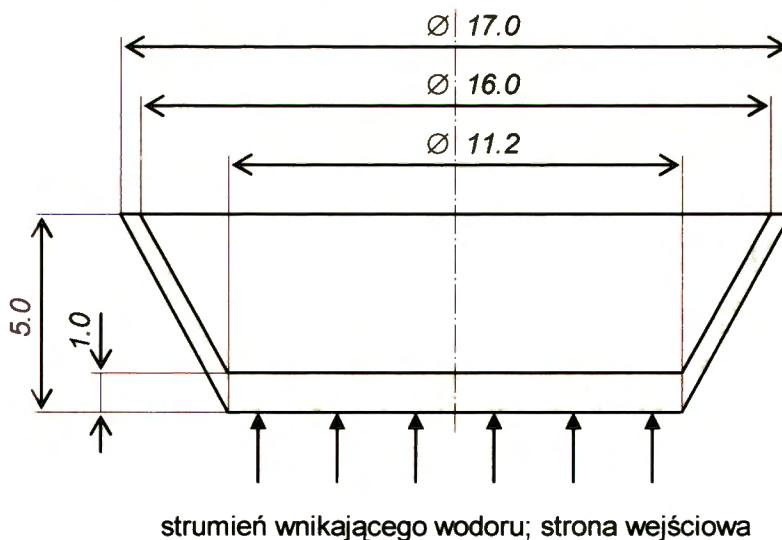
## 4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 4.1 Materiały używane w badaniach

#### *Materiał badany*

Do badań użyto handlowe żelazo Armco o składzie chemicznym (C 0.031, Mn 0.12, Si 0.01, P 0.008, S 0.015, Cr 0.01, Ni 0.01, Cu 0.02, Al 0.03 wag.%, reszta Fe), dostarczone w postaci pręta o średnicy 20 mm. Z pręta wytoczono, prostopadle do jego osi, membrany w kształcie okrągłych miseczek (Rys. 16). W ten sposób strumień wodoru przenikający przez dno miseczki, stanowiącej właściwą membranę, był zorientowany równoległe do warstw zanieczyszczeń i wtrąceń niemetalicznych, co skutecznie zapobiegało tworzeniu się pęcherzy i innych nieciągłości w metalu, akumulujących cząsteczkowy wodór [125]. Dzięki temu badane żelazo zachowywało się jak żelazo wysokiej czystości, transport wodoru był niezakłócony i odbywał się zgodnie z prawami dyfuzji. W efekcie obserwowane zmiany szybkości przenikania mogły być interpretowane jako zmiany intensywności wnikania wodoru do membrany.

Po wytoczeniu, zewnętrzna (wejściowa) strona membran była szlifowana. Membrany miały grubość 1 mm i pole powierzchni roboczej 1 cm<sup>2</sup>. W celu usunięcia naprężeń wywołanych obróbką mechaniczną, po uprzednim odfuszczeniu acetonem w płuczce ultradźwiękowej, membrany wygrzano w próżni w temperaturze 900 °C w czasie 1 h i następnie schłodzono je wolno razem z piecem.



Rys. 16 Przekrój membrany Fe Armco do badań wydzielania oraz przenikania wodoru w warunkach pracy wirującej elektrody dyskowej (wymiar w mm)

## *Roztwory*

W pomiarach elektrochemicznych stosowano następujące roztwory:

- a) 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zakwaszony do  $\text{pH} = 2.6$  przez dodanie 20 ml/l 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Był to podstawowy roztwór stosowany po stronie wejściowej membrany.
- b) 0.1 M NaOH; podstawowy roztwór stosowany po stronie wyjściowej membrany.
- c) 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Wszystkie roztwory przygotowywano z odczynników cz.d.a. oraz wody zdemineralizowanej.

## **4.2. Metodyka pomiarów wydzielania i przenikania wodoru**

### **4.2.1. Specjalna elektroda dyskowa**

Zastosowanie elektrochemicznej metody pomiaru szybkości przenikania wodoru przez membranę [90,91], w warunkach pracy elektrody dyskowej, wymagało zastosowania specjalnej aparatury. W tym celu zaadaptowano unikalną elektrodę dyskową, opracowaną w Zakładzie Elektrochemii i Korozji. Całość zmodernizowanego urządzenia przedstawiono na Rys. 17a, zaś jego najważniejszą część - wewnętrzne, wirujące naczynie elektrochemiczne na Rys. 17b.

Schemat wirującego naczynia elektrochemicznego wykonanego z pleksiglasu podaje Rys. 18. Naczynko miało pojemność około 30 ml. Dno naczynia stanowiła badana membrana, dokręcona do korpusu naczynia nakrętką. Oddzielnym problemem było zapewnienie dobrego, a zarazem ruchomego połączenia elektrycznego z membraną. W tym celu membrana była połączona przewodem izolowanym z wirującym wałem napędowym, który z kolei był połączony przewodem ze specjalnie zaprojektowanym, ruchomym kontaktem rtęciowym (Rys. 17a), przez który przechodziły, wyprowadzone z naczynia wewnętrznego, kapilara Ługgina i nawinięta na niej elektroda pomocnicza z drutu platynowego. Kapilara Ługgina była dalej połączona z elektrodą odniesienia  $\text{Hg}|\text{HgO}|0.1 \text{ M NaOH}$ , znajdującą się w zewnętrznym naczyniu przejściowym.

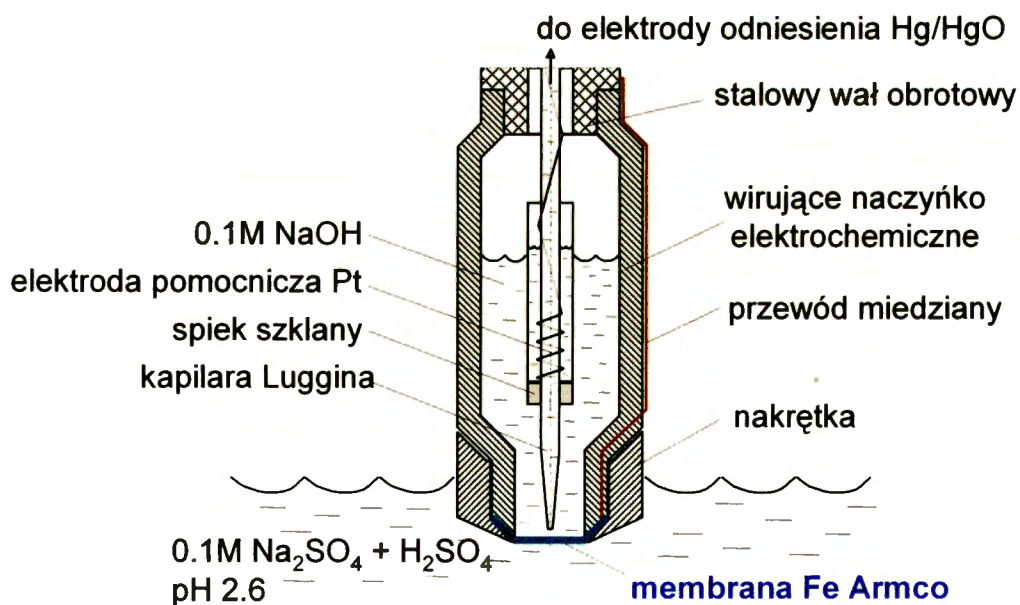


(a)



(b)

Rys. 17. Wirująca elektroda dyskowa do pomiarów przenikania wodoru przez membrany metodą elektrochemiczną; (a) całość urządzenia, (b) wirujące naczynko elektrochemiczne.



Rys. 18. Naczynko elektrochemiczne do badań wydzielania i przenikania wodoru w warunkach pracy wirującej elektrody dyskowej.



Po zamocowaniu membrany w naczynku wewnętrznym, strona wyjściowa membrany była elektrochemicznie palladowana w roztworze wodnym zawierającym 0.8 g/l PdCl<sub>2</sub> i 60 g/l NaOH, prądem o gęstości 20 mA/cm<sup>2</sup> przez pierwsze 30 s, a następnie prądem o gęstości 10 mA/cm<sup>2</sup> przez 2.5 min. Otrzymana warstewka palladu, widoczna na powierzchni jako żółtawy nalot, miała grubość około 1 μm. Po przepłukaniu wnętrza naczynka wodą destylowaną, napełniano je roztworem 0.1 M NaOH. Następnie, po dokręceniu naczynka do wału napędowego, stronę wyjściową membrany polaryzowano przy stałym potencjale 0.150 V<sub>Hg|HgO|0.1 M NaOH</sub> (0.32 V<sub>NEW</sub>) rejestrując jednocześnie płynący prąd anodowy. W tym czasie strona wejściowa znajdowała się w powietrzu, a rejestrowany prąd odpowiadał głównie desorpcji wodoru z membrany, wprowadzonemu do niej podczas palladowania. Gdy przy prędkości wirowania  $n = 3$  obr/s, gęstość prądu zmalała poniżej 0.1 μA/cm<sup>2</sup>, zwykle do kilkudziesięciu μA/cm<sup>2</sup> (tzw. tła), podnoszono naczynie zewnętrzne zawierające około 1 l właściwego roztworu, aż do zanurzenia w nim wirującego naczynka, i rozpoczynano właściwe pomiary wydzielania i przenikania wodoru. Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze 30±0.1 °C.

#### 4.2.2. Wydzielanie wodoru i jego przenikanie w warunkach galwanostatycznej polaryzacji

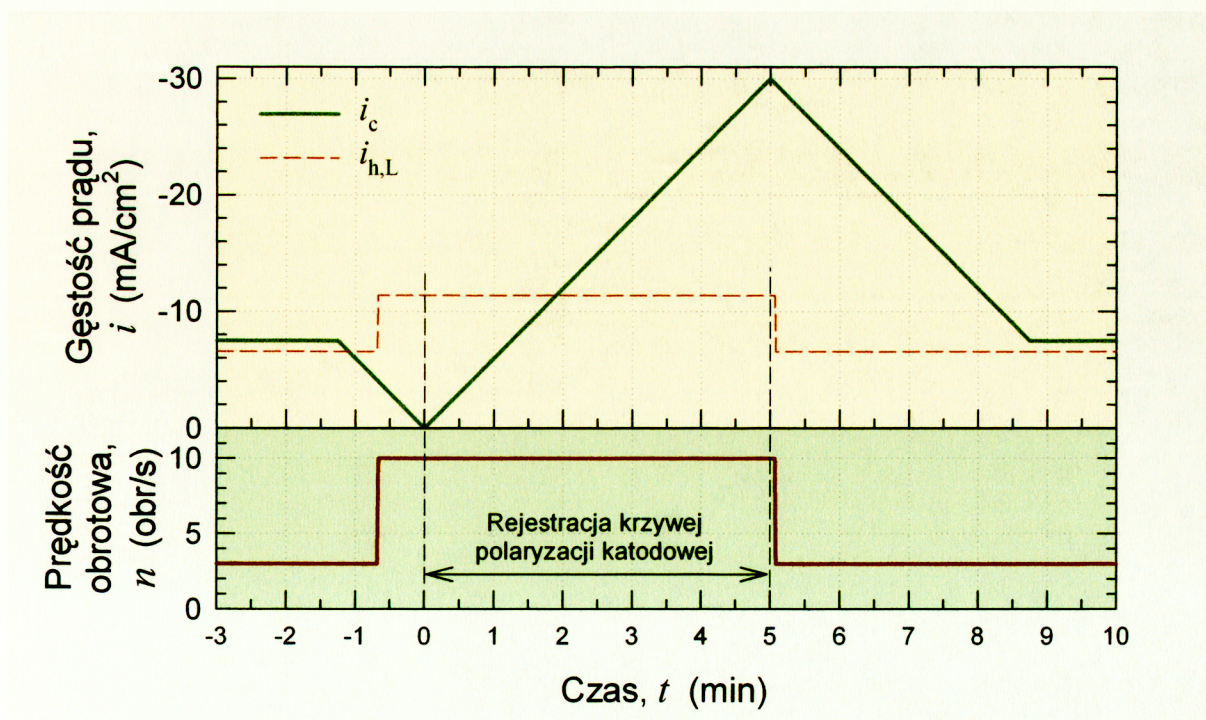
Po ustaleniu się prądu tła na wyjściowej stronie membrany na odpowiednio niskim poziomie, elektrodę wirującą z prędkością 3 obr/s (lub 10 obr/s) zanurzano w zakwaszonym roztworze 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o pH = 2.6. Roztwór ten był uprzednio odpowietrzony strumieniem argonu przez ok. 50 h. Galwanostat włączano jeszcze przed zanurzeniem elektrody, dzięki czemu w momencie zetknięcia z roztworem elektroda była natychmiast spolaryzowana katodowo stałą gęstością prądu  $i_c = -7.5$  mA/cm<sup>2</sup>. Gęstość prądu katodowego dobrano w ten sposób, by w zależności od prędkości obrotowej dysku, była ona wyższa lub niższa od granicznej gęstości prądu redukcji jonów H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>,  $i_{h,L}$ . Dla  $n = 3$  obr/s,  $i_{h,L} \approx -6.5$  mA/cm<sup>2</sup>, natomiast dla  $n = 10$  obr/s  $i_{h,L} \approx -11.5$  mA/cm<sup>2</sup>. W efekcie dla 3 obr/s, pH przy powierzchni dysku było wysokie (pH<sub>s</sub> >> 7), natomiast dla 10 obr/s było ono niskie (pH<sub>s</sub> ≈ 2.6). Potencjał wejściowej strony membrany ( $E_c$ ) mierzono względem elektrody Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.66 V<sub>NEW</sub>). Elektrodę pomocniczą stanowiła siatka platynowa umieszczona w otwartej u dołu rurce szklanej mającej u góry ujście poprzez wężyk do atmosfery. Taka konstrukcja elektrody pomocniczej miała za zadanie odprowadzać na zewnątrz wydzielający się na elektrodzie tlen i ograniczać jego przenikanie do elektrolitu. W trakcie pomiaru rejestrowano

równocześnie potencjał strony wejściowej membrany ( $E_c$ ) oraz prąd anodowy po stronie wyjściowej membrany ( $i_p$ ), będący miarą szybkości przenikania wodoru przez membranę. Pomiarzy te zwykle trwały ok. 100 h, podczas których roztwór był nieustannie odpowietrzany argonem i utrzymywany w stałej temperaturze  $30 \pm 0.1$  °C.

Do wyznaczania oporu elektrolitu stosowano elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS), wykorzystując w tym celu interfejs elektrochemiczny Solartron 1286 w połączeniu z analizatorem częstotliwości Solartron 1255. Stosowano sygnał sinusoidalny o amplitudzie 10 mV i częstotliwości zmieniającej się w zakresie 5 kHz do 1 Hz, przy trwającej galwanostaticznej polaryzacji elektrody. Interfejs elektrochemiczny Solartron podłączano do dodatkowej elektrody pomocniczej, identycznej jak używana przez galwanostat. Dzięki zastosowaniu EIS, wszystkie przedstawione dalej w pracy wartości potencjału zostały poprawione o wartość odpowiadającą polaryzacji omowej elektrolitu.

#### 4.2.3. Pomiary krzywych polaryzacji katodowej

W trakcie prowadzonej katodowej polaryzacji membrany, w określonych odstępach czasu (co ok. 24 h) wykonywano pomiary krzywych polaryzacji katodowej w zakresie gęstości prądu  $i_c$  od 0 do  $-30$  mA/cm<sup>2</sup> z szybkością  $0.1$  mA/(cm<sup>2</sup> s), przy prędkości obrotowej dysku zwiększonej do 10 obr/s. Kolejność operacji składających się na jeden cykl pomiarowy krzywej polaryzacji przedstawia Rys. 19.



Rys. 19. Kolejność operacji związanych z pomiarem krzywej polaryzacji katodowej.

Zwiększenie prędkości obrotowej dysku na czas pomiaru krzywych polaryzacji miało na celu rozszerzenie zakresu obserwacji przebiegu reakcji wydzielania wodoru przy niskim pH przy powierzchni elektrody, czyli poniżej granicznej gęstości prądu rozładowania jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Ponadto, przy wyższych obrotach dysku pęcherzyki gazowego wodoru były intensywniej usuwane z powierzchni katody i tym samym w mniejszym stopniu zakłócały jej pracę. Wykresy krzywych polaryzacji rejestrowane były w skali liniowej w czasie rzeczywistym za pomocą rejestratora XY Endim 622.01, następnie skanowane i przetwarzane cyfrowo.

## 5. MATEMATYCZNY MODEL PROCESÓW TRANSPORTU ORAZ REAKCJI W GRANICZNEJ WARSTWIE DYFUZYJNEJ

W celu szczegółowej analizy eksperymentalnych krzywych polaryzacji katodowej otrzymanych dla wirującej elektrody żelaznej w umiarkowanie kwaśnym roztworze, opracowano matematyczny model procesów transportu oraz reakcji przebiegających w granicznej warstwie dyfuzyjnej. Model ten nawiązuje do omówionej w części ogólnej (pkt. 2.3.3) specyfiki wydzielania wodoru na wirującej elektrodzie dyskowej. Ponadto uwzględniono nie tylko wydzielanie wodoru, ale również rozpuszczanie się metalu oraz redukcję tlenu obecnego w elektrolicie.

Jak już wcześniej wspomniano (pkt. 2.3.3), złe uwarunkowanie numeryczne układu równań (68) i (69), opisujących procesy transportu i reakcje w granicznej warstwie dyfuzyjnej w trakcie wydzielania wodoru, stwarza istotny problem. Jednakże duża wartość stałej szybkości rekombinacji  $k_r$  pozwala na zastąpienie pełnego matematycznego opisu opisem uproszczonym, który opiera się na założeniach:

- a) Strefy, w których równowaga termodynamiczna wody jest naruszona, czyli takie, w których albo dominuje reakcja (63) - strefa rekombinacji (SR), gdzie spotykają się strumienie jonów  $H_3O^+$  i  $OH^-$ , lub też dominuje reakcja (62) - strefa dysocjacji (SD), z której wypływają w przeciwnych kierunkach strumienie jonów  $H_3O^+$  i  $OH^-$ , są na tyle wąskie, że w porównaniu z graniczną warstwą dyfuzyjną, grubości tych stref można przyjąć praktycznie za równe zero. W efekcie rekombinacja zachodzi niejako na równoległej do powierzchni elektrody płaszczyźnie (dla  $|i_c| > |i_{h,L}|$ ), lub też na samej powierzchni elektrody (dla  $|i_c| < |i_{h,L}|$ ), zaś dysocjacja jedynie na powierzchni elektrody.
- b) Wszędzie poza wyżej wymienionymi strefami iloczyn jonowy wody jest zachowany. Transport jonu dominującego w danym miejscu ( $H_3O^+$  lub  $OH^-$ ) zachodzi zgodnie z równaniem (38), natomiast stężenie jonu pozostającego w równowadze z jonem dominującym wynika z zachowania iloczynu jonowego wody.

Stosując powyższe uproszczenie zaniedbano wewnętrzną strukturę stref SD i SR, uwzględniając jednak rzeczywiste skutki zachodzących w tych strefach reakcji, czyli wytwarzanie jonów  $H_3O^+$  i  $OH^-$  lub ich wzajemną rekombinację. Tym samym można ograniczyć rozważania dotyczące transportu dyfuzyjnego i konwekcyjnego w danej strefie (niskiego lub wysokiego pH) jedynie do transportu jonu dominującego.

Dalej, wzorując się na uproszczonym modelu warstwy dyfuzyjnej Nernsta [28], założono czysto dyfuzyjny transport i liniową zależność stężenia od odległości w granicznej

warstwie dyfuzyjnej, stykającej się z pozostałą częścią jednorodnego roztworu. Założono również, że zmiany gęstości prądu  $i_c$  i potencjału  $E_c$  są w trakcie pomiaru krzywych polaryzacji na tyle powolne, że wszystkie reakcje oraz procesy transportu w granicznej warstwie dyfuzyjnej można uznać za będące w stanie quasi-ustalonym.

Wypadkowa szybkość poszczególnych reakcji elektrochemicznych, charakteryzujących się właściwym potencjałem równowagowym  $E_0$ , zmienia się wraz z potencjałem elektrody zgodnie z równaniem (36). Dla odpowiednio dużych nadpotencjałów ( $|\eta| > 0.05$  V) jeden z eksponencjalnych członów tego równania staje się na tyle dominujący, że można je uprościć do jednej z następujących postaci:

$$i = -zFk_k \prod_{j=1}^N (\{A_j\}^{n_j}) \exp\left(-\frac{z\alpha FE}{RT}\right) \quad \text{dla } \eta < -0.05 \text{ V} \quad (87)$$

$$i = zFk_a \prod_{i=1}^N (\{A_i\}^{n_i}) \exp\left(\frac{z(1-\alpha)FE}{RT}\right) \quad \text{dla } \eta > 0.05 \text{ V} \quad (88)$$

Dalej przyjęto, że w zakresie potencjałów, w którym mierzone były krzywe polaryzacji katodowej, szybkość reakcji redukcji  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{O}_2$  jest opisana równaniem (87). Szybkość reakcji utleniania żelaza przybliżono zaś równaniem (88) zakładając ponadto, że z powodu znikomej ilości jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w roztworze, szybkość ich redukcji jest pomijalna. Na potrzeby dopasowywania metodą najmniejszych kwadratów powyższe równania zunifikowano do postaci:

$$i = k \prod_{i=1}^N (\{A_i\}^{n_i}) \exp(b^* E) \quad (89)$$

gdzie  $k$  i  $b^*$  są parametrami podlegającymi optymalizacji podczas dopasowania modelu.

Przyjęto, że parametr  $k$  obejmować będzie również te składniki  $\{A_i\}^{n_i}$  iloczynu  $\prod_{i=1}^N (\{A_i\}^{n_i})$ ,

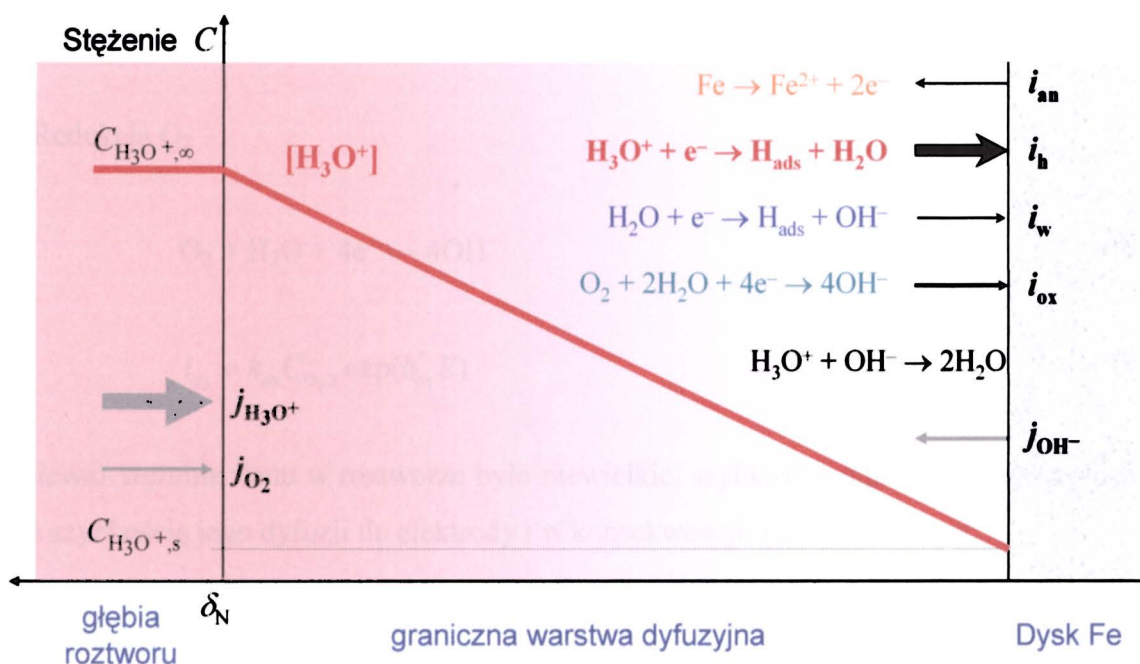
które praktycznie nie zmieniały się w warunkach pomiaru krzywych polaryzacji (np. stężenie molowe wody). Parametr  $b^*$  związany jest z umownym nachyleniem Tafela  $b = dE/d \log|i|$ , zależnością

$$b = \frac{\ln(10)}{b^*} \approx \frac{2.303}{b^*} \quad (90)$$

W proponowanym modelu założono również, że wydzielanie wodoru na żelazie zachodzi zgodnie z mechanizmem sprzężone rozładowanie-desorpcja chemiczna (19) (mechanizm Volmera-Tafela) [11,74,126,127], oraz że stopień pokrycia powierzchni metalu zaadsorbowanymi atomami wodoru jest mały ( $\theta_H \ll 1$ ,  $1 - \theta_H \approx 1$ ).

### 5.1. Procesy w granicznej warstwie dyfuzyjnej poniżej granicznej gęstości prądu redukcji jonów $H_3O^+$ ( $|i_c| < |i_{h,L}|$ )

Graniczna warstwa dyfuzyjna wraz z gradientem stężenia jonów  $H_3O^+$  i zachodzącymi w niej procesami poniżej granicznej gęstości prądu redukcji  $H_3O^+$  przedstawiona jest schematycznie na Rys. 20.



Rys. 20. Reakcje elektrodowe oraz gradient stężenia jonów  $H_3O^+$  w granicznej warstwie dyfuzyjnej poniżej granicznej gęstości prądu redukcji  $H_3O^+$ .

Reakcje elektrodowe wnoszące wkład do mierzonej gęstości prądu oraz równania ich szybkości przedstawiają się następująco:

(a) Redukcja  $\text{H}_3\text{O}^+$



$$i_h = k_h C_{\text{H}_3\text{O}^+,s} (1 - \theta_H) \exp(b_h^* E) \quad (91)$$

Przy założeniu niskiego stopnia pokrycia elektrody zaadsorbowanym wodorem ( $\theta_H \ll 1$ )

$$i_h \approx k_h C_{\text{H}_3\text{O}^+,s} \exp(b_h^* E) \quad (92)$$

(b) Redukcja  $\text{H}_2\text{O}$



$$i_w = k_w (1 - \theta_H) \exp(b_w^* E) \approx k_w \exp(b_w^* E) \quad (93)$$

(c) Redukcja  $\text{O}_2$



$$i_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} C_{\text{O}_2,s} \exp(b_{\text{ox}}^* E) \quad (95)$$

Ponieważ stężenie tlenu w roztworze było niewielkie, szybkość redukcji tlenu kontrolowana była szybkością jego dyfuzji do elektrody i w konsekwencji:  $i_{\text{ox}} = i_{\text{ox,L}} = \text{const.}$

(d) Roztworzenie metalu



$$i_{\text{an}} = k_{\text{an}} \exp(b_{\text{an}}^* E) \quad (97)$$

Gęstość strumienia jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  płynących z głębi roztworu ku elektrodzie poprzez graniczną warstwę dyfuzyjną może być wyrażona następującym równaniem

$$j_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{D_{\text{H}_3\text{O}^+} (C_{\text{H}_3\text{O}^+, \infty} - C_{\text{H}_3\text{O}^+, s})}{\delta_N} \quad (98)$$

gdzie  $\delta_N$  jest grubością granicznej warstwy dyfuzyjnej,  $D_{\text{H}_3\text{O}^+}$  jest współczynnikiem dyfuzji jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ <sup>a</sup>, a  $C_{\text{H}_3\text{O}^+, \infty}$  i  $C_{\text{H}_3\text{O}^+, s}$  są odpowiednio stężeniami tych jonów w głębi roztworu i bezpośrednio przy powierzchni elektrody. Strumień jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  jest zużywany w reakcji (3) oraz w reakcji rekombinacji (63) z jonami  $\text{OH}^-$  wytwarzanymi w reakcji (4) i (94).

$$-Fj_{\text{H}_3\text{O}^+} = i_h + i_w + i_{\text{ox}} \quad (99)$$

Z równania tego można wyznaczyć stężenie  $\text{H}_3\text{O}^+$  przy powierzchni elektrody

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+, s} = \frac{\lambda k_w \exp(b_w^* E) + \lambda i_{\text{ox}} + C_{\text{H}_3\text{O}^+, \infty}}{1 - \lambda k_h \exp(b_h^* E)} \quad (100)$$

gdzie parametr  $\lambda$  jest zdefiniowany jako

$$\lambda = \frac{\delta_N}{FD_{\text{H}_3\text{O}^+}} \quad (101)$$

Graniczna gęstość prądu redukcji  $\text{H}_3\text{O}^+$  związana jest z parametrem  $\lambda$  równaniem

$$|i_{h,L}| = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+, \infty} - \overline{K_w}}{\lambda} \quad (102)$$

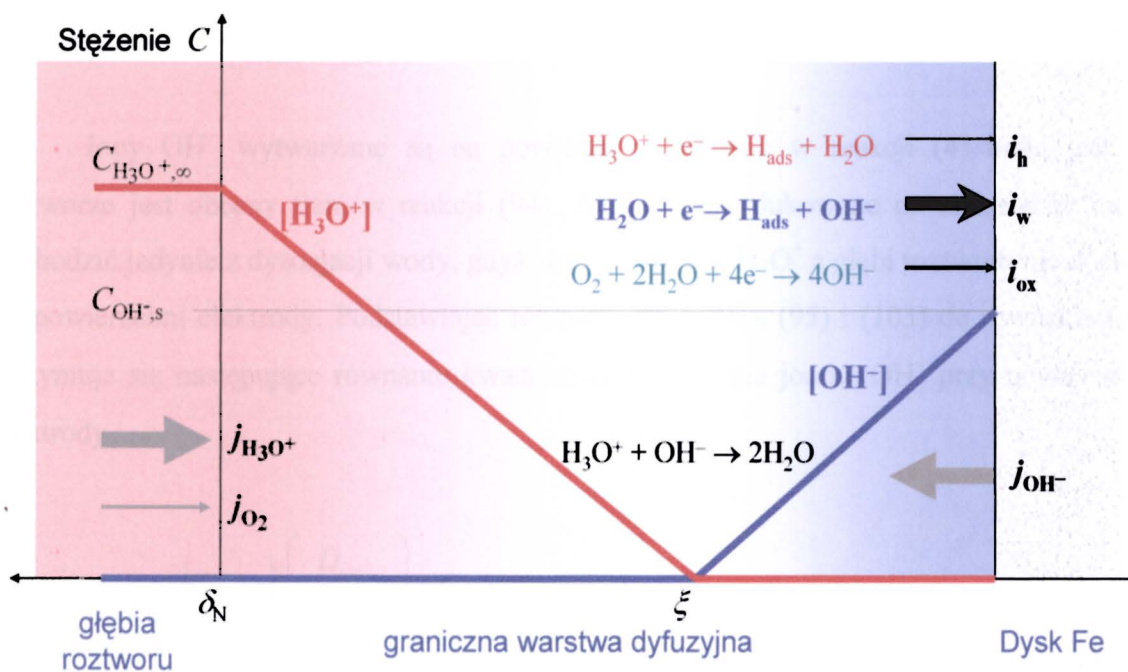
gdzie  $K_w$  jest iloczynem jonowym wody.

<sup>a</sup> Ściśle chodzi tu o efektywny współczynnik dyfuzji jonów  $\text{H}^+$  w wodzie ( $9.31 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  w  $25^\circ\text{C}$ ). Jony  $\text{H}_3\text{O}^+$  są większe od cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  i ich współczynnik dyfuzji jest z pewnością mniejszy niż współczynnik dyfuzji cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  w wodzie wynoszący  $2.43 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  w  $25^\circ\text{C}$ .



## 5.2. Procesy w granicznej warstwie dyfuzyjnej powyżej granicznej gęstości prądu redukcji jonów $\text{H}_3\text{O}^+$ ( $|i_c| > |i_{h,L}|$ )

W tym wypadku graniczną warstwę dyfuzyjną, gradienty stężeń jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$  oraz zachodzące procesy ilustruje schematycznie Rys. 21.



Rys. 21. Reakcje elektrodowe oraz gradienty stężeń jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$  w granicznej warstwie dyfuzyjnej powyżej granicznej gęstości prądu redukcji  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Gęstości prądów  $i_h$ ,  $i_w$  i  $i_{ox}$  wyrażają się tymi samymi równaniami jak poprzednio, odpowiednio (92), (93) i (95). Zaniechać można jedynie  $i_{an}$  z powodu niskiego potencjału elektrody oraz wysokiego pH przy jej powierzchni, zapobiegających utlenianiu się żelaza. Gęstość strumienia jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  płynących z głębi roztworu dana jest równaniem

$$j_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{D_{\text{H}_3\text{O}^+} (C_{\text{H}_3\text{O}^+, \infty} - \sqrt{K_w})}{\delta_N - \xi}, \quad (103)$$

natomiast gęstość przeciwnego strumienia jonów  $\text{OH}^-$  wyraża równanie

$$j_{\text{OH}^-} = \frac{D_{\text{OH}^-} (C_{\text{OH}^-, s} - \sqrt{K_w})}{\xi} \quad (104)$$

gdzie  $\xi$  jest odległością od powierzchni elektrody, w której strumień jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  z głębi elektrolitu napotyka na strumień jonów  $\text{OH}^-$  z powierzchni elektrody i gdzie następuje ich rekombinacja. Odległość  $\xi$  wynosi

$$\xi = \frac{\delta_N D_{\text{OH}^-} (C_{\text{OH}^-,s} - \sqrt{K_w})}{D_{\text{H}_3\text{O}^+} (C_{\text{H}_3\text{O}^+,\infty} - \sqrt{K_w}) + D_{\text{OH}^-} (C_{\text{OH}^-,s} - \sqrt{K_w})} \quad (105)$$

Jony  $\text{OH}^-$  wytwarzane są na powierzchni głównie w reakcji (4) oraz, jeśli w roztworze jest obecny tlen, w reakcji (94). Jony  $\text{H}_3\text{O}^+$  redukowane na elektrodzie mogą pochodzić jedynie z dysocjacji wody, gdyż strumień jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  z głębi roztworu nie dociera do powierzchni elektrody. Podstawiając równania (92), (93), (95) i (103) do równania (99) otrzymuje się następujące równanie kwadratowe na stężenie jonów  $\text{OH}^-$  przy powierzchni elektrody

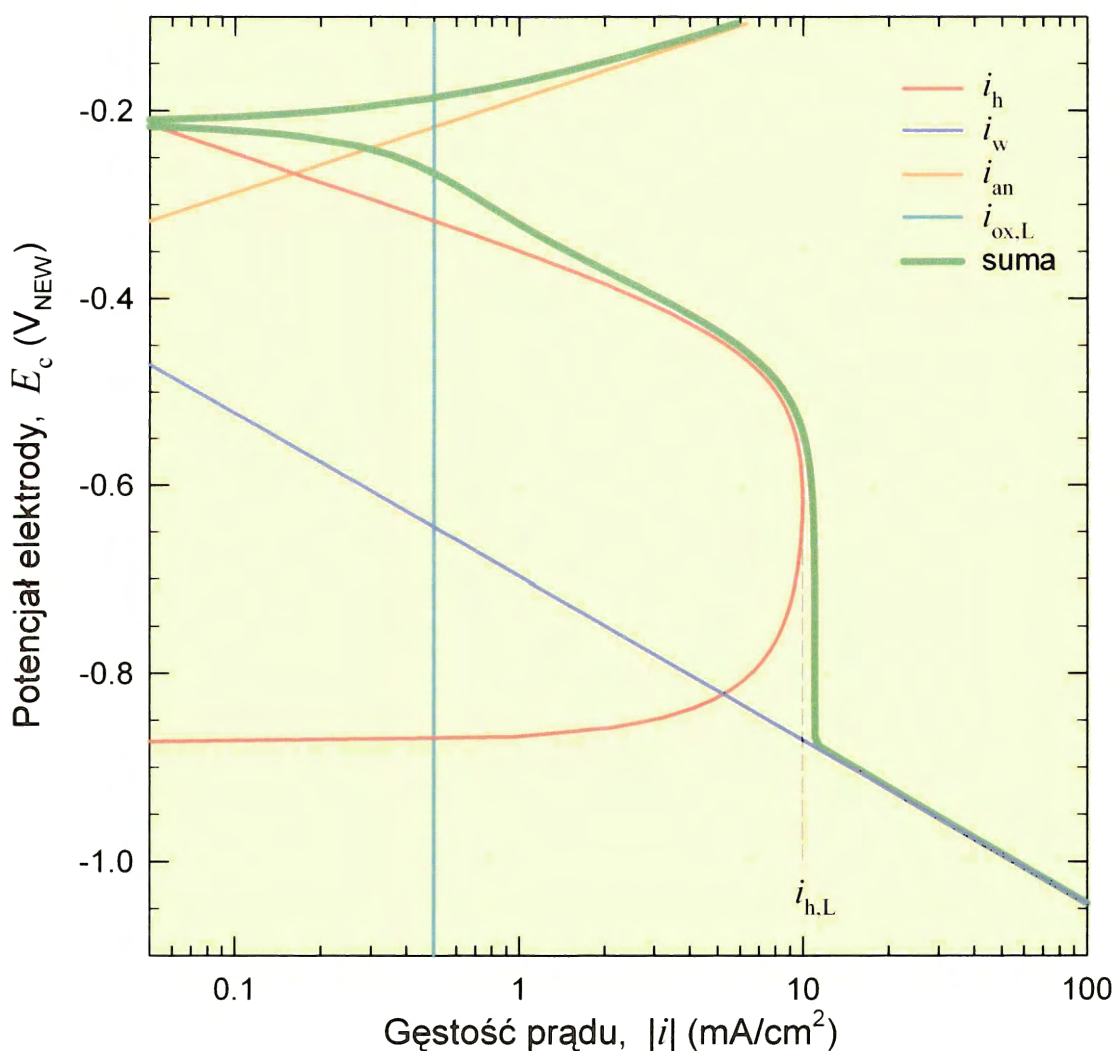
$$\begin{aligned} & (C_{\text{OH}^-,s})^2 \left( \frac{D_{\text{OH}^-}}{\lambda D_{\text{H}_3\text{O}^+}} \right) + C_{\text{OH}^-,s} \\ & \times \left( \frac{D_{\text{H}_3\text{O}^+} [\lambda (k_w \exp(b_w^* E) + i_{\text{ox}}) + C_{\text{H}_3\text{O}^+,\infty} - \sqrt{K_w}] - D_{\text{OH}^-} \sqrt{K_w}}{\lambda D_{\text{H}_3\text{O}^+}} \right) \\ & + K_w k_h \exp(b_h^* E) = 0 \end{aligned} \quad (106)$$

Z równania tego, korzystając z zachowania iloczynu jonowego wody, otrzymać można równanie kwadratowe na stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  przy powierzchni elektrody

$$\begin{aligned} & (C_{\text{H}_3\text{O}^+,s})^2 k_h \exp(b_h^* E) + C_{\text{H}_3\text{O}^+,s} \\ & \times \left( \frac{D_{\text{H}_3\text{O}^+} [\lambda (k_w \exp(b_w^* E) + i_{\text{ox}}) + C_{\text{H}_3\text{O}^+,\infty} - \sqrt{K_w}] - D_{\text{OH}^-} \sqrt{K_w}}{\lambda D_{\text{H}_3\text{O}^+}} \right) \\ & + K_w \left( \frac{D_{\text{OH}^-}}{\lambda D_{\text{H}_3\text{O}^+}} \right) = 0 \end{aligned} \quad (107)$$

Należy zaznaczyć, że równanie (100) jest słuszne dla  $|i_c| \leq |i_{h,L}|$  ( $\text{pH}_s \leq 7$ ) i wyraża zależność stężenia jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  przy powierzchni elektrody od potencjału elektrody w sytuacji, gdy stężenie to jest kontrolowane dyfuzją jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  z głębi elektrolitu do powierzchni katody (Rys. 20). Natomiast równanie (107) obowiązuje dla  $|i_c| \geq |i_{h,L}|$  ( $\text{pH}_s \geq 7$ ), gdy stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  przy powierzchni wynika z równowagi pomiędzy jonami  $\text{H}_3\text{O}^+$  a dominującymi jonami  $\text{OH}^-$ . Dla  $i_c = i_{h,L}$  oba równania dają ten sam wynik,  $\text{pH}_s = 7$ .

### 5.3. Symulacja krzywej polaryzacji

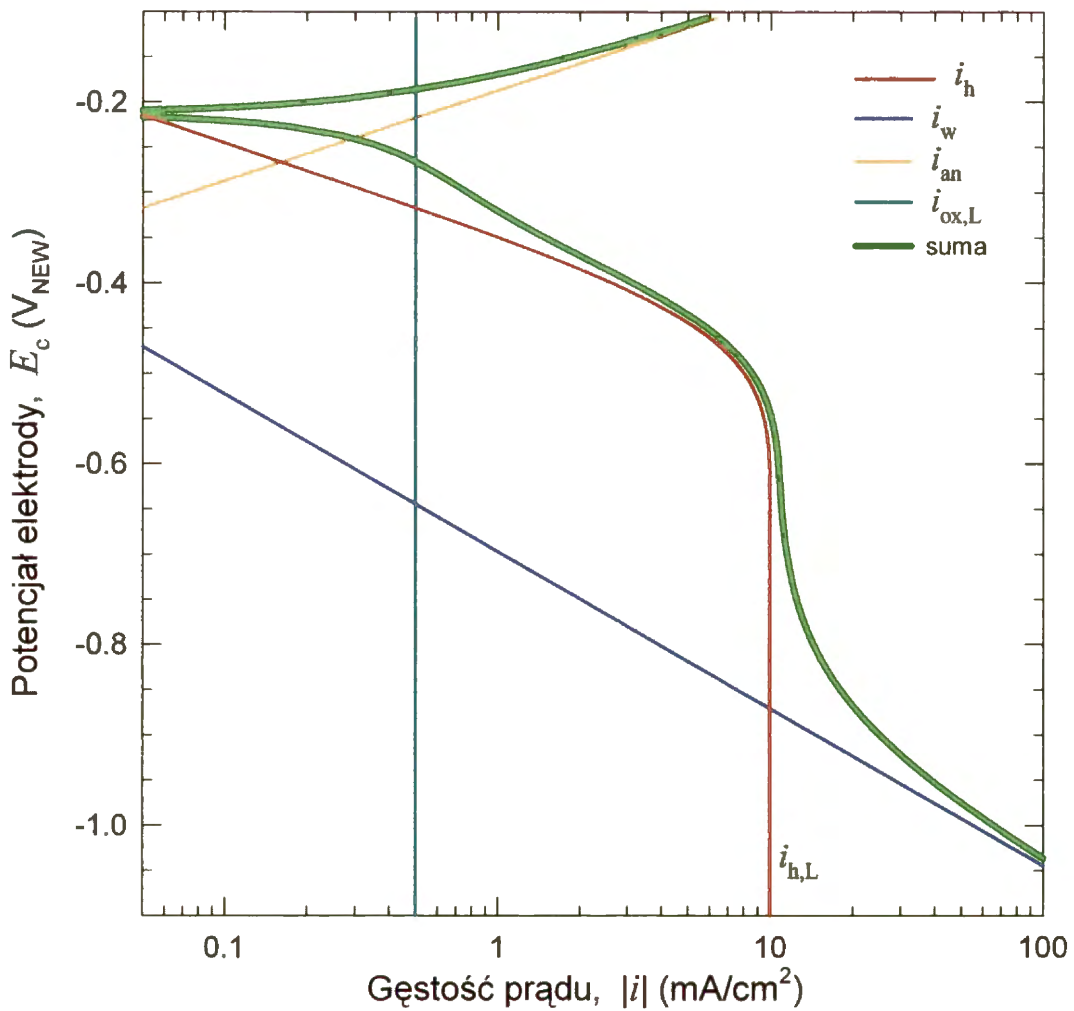


Rys. 22. Symulacja krzywej polaryzacji dla wirującej elektrody dyskowej w roztworze o  $\text{pH} = 2.6$ , jako suma składowych reakcji elektrochemicznych.

Wyprowadzone wyżej równania (92), (93), (97), (100) i (107) pozwalają na obliczenie teoretycznych szybkości poszczególnych reakcji  $i_h$ ,  $i_w$ ,  $i_{ox}$  oraz  $i_{an}$  w zależności od potencjału elektrody  $E_c$ . Zależności te, otrzymane przy założeniu następujących, przykładowych wartości odpowiednich parametrów:  $pH = 2.6$ ,  $k_h C_{H_3O^+, \infty} = -0.00033 \text{ mA/cm}^2$ ,  $b_h = -0.1 \text{ V/dec}$ ,  $k_w = -0.0001 \text{ mA/cm}^2$ ,  $b_w = -0.175 \text{ V/dec}$ ,  $k_{an} = 75 \text{ mA/cm}^2$ ,  $b_{an} = 0.1 \text{ V/dec}$ ,  $i_{ox,L} = -0.5 \text{ mA/cm}^2$  oraz  $i_{h,L} = -10 \text{ mA/cm}^2$ , przedstawia Rys. 22. Powyższe wartości parametrów wybrano na podstawie oceny kilku doświadczalnych krzywych polaryzacji katodowej. Dzięki temu charakter zależności podanych na Rys. 22 jest, jak się okaże, zbliżony do rzeczywistości.

Suma gęstości prądu poszczególnych reakcji daje odwzorowaną krzywą polaryzacji. Jej cechą charakterystyczną, zwracającą szczególną uwagę jest to, że ze wzrostem katodowej polaryzacji prąd graniczny  $i_{h,L}$  osiągany jest stosunkowo łagodnie, natomiast jego przekroczenie powoduje natychmiastowe przejście na prostą Tafela dla reakcji rozładowania cząsteczek wody  $i_w$ . Wynika to ze specyfiki reakcji wydzielania wodoru z roztworu wodnego. Mianowicie, po osiągnięciu prądu granicznego reakcji rozładowania jonów  $H_3O^+$ , dalsze zwiększenie gęstości prądu katodowego powoduje zahamowanie tej reakcji i w tej sytuacji prąd katodowy odpowiada praktycznie tylko reakcji rozładowania cząsteczek wody.

Takie zachowanie elektrody wodorowej jest odmienne od zachowania elektrody w układzie, w którym ze zmianą potencjału (gęstości prądu) biegłyby kolejno niezależne reakcje elektrodowe, charakteryzujące się odpowiednimi prądami granicznymi, a rejestrowany prąd byłby ich sumą. W takim układzie, typowym w analizie polarograficznej, przejście z jednej fali do drugiej jest łagodne. Gdyby tak było w przypadku elektrody wodorowej, tzn. gdyby powyżej prądu granicznego w dalszym ciągu zachodziło rozładowanie jonów hydronowych z maksymalną szybkością, to krzywa polaryzacji katodowej powinna odpowiadać krzywej przedstawionej na Rys. 23.

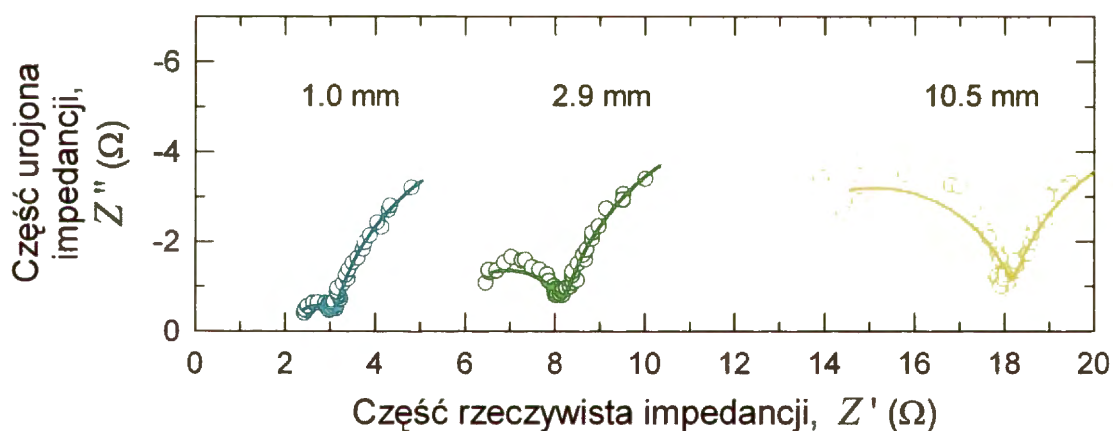


Rys. 23. Symulacja krzywej polaryzacji dla wirującej elektrody dyskowej w roztworze o  $\text{pH} = 2.6$ , jako suma składowych reakcji elektrochemicznych, jednak przy założeniu (niezgodnym z wyprowadzonym modelem), że powyżej prądu granicznego w dalszym ciągu zachodzi rozładowanie jonów hydronowych z szybkością  $i_{h,L}$ .

## 6. WYNIKI BADAŃ

### 6.1. Pomiary wstępne

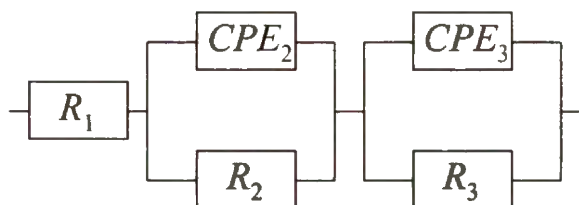
W badaniach zależności prąd-potencjał istotne znaczenie ma poprawka potencjału elektrodowego związana z omową polaryzacją elektrolitu. Opór elektryczny  $R_s$  warstwy elektrolitu, znajdującej się pomiędzy badaną elektrodą a wylotem kapilary Luggina prowadzącej do elektrody odniesienia sprawia, że w warunkach przepływu prądu o natężeniu  $I_c$  mierzony potencjał elektrody różni się od jej rzeczywistego potencjału o wartość  $I_c \cdot R_s$ . Zastosowanie elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) pozwala zwykle na wyznaczenie  $R_s$  z wysokoczęstotliwościowej części widma impedancyjnego. Widma impedancyjne otrzymane w trakcie wydzielania wodoru na elektrodzie dyskowej przy różnych odległościach kapilary Luggina od powierzchni przedstawia Rys. 24.



Rys. 24. Widma impedancyjne w zakresie 5 kHz do 60 Hz, otrzymane w trakcie wydzielania wodoru na elektrodzie dyskowej ( $n = 10$  obr/s,  $i_c = -7.5$  mA/cm<sup>2</sup>) dla różnych odległości kapilary Luggina od powierzchni elektrody. Ciągłą linią przedstawiono dopasowanie zastępczego obwodu elektrycznego (Rys. 25).

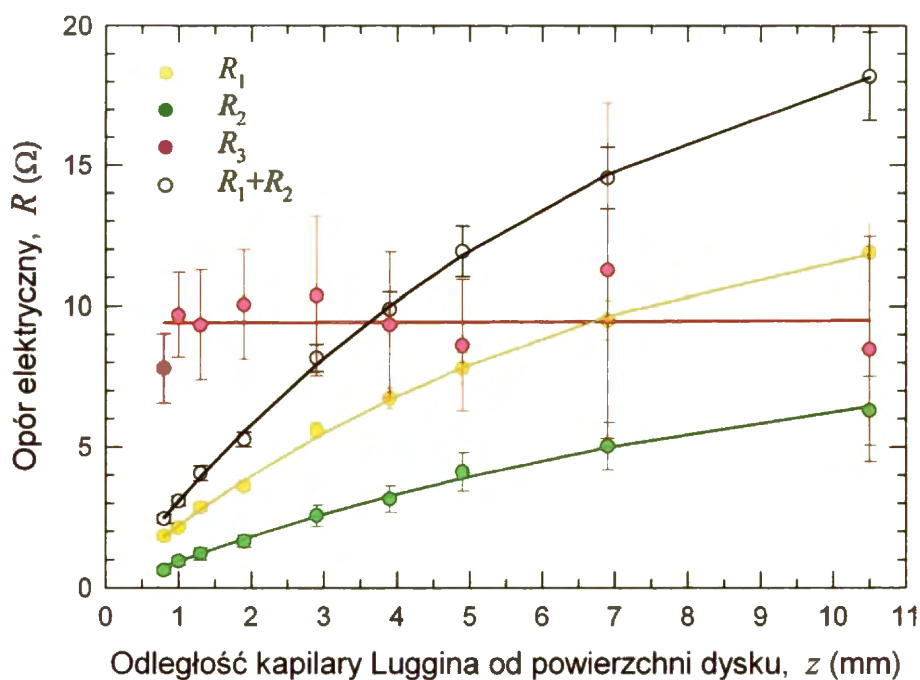
Widma te składają się z dwóch niepełnych półokręgów, co świadczy o występowaniu dwóch stałych czasowych charakteryzujących badany układ. Wraz z oddalaniem kapilary Luggina od powierzchni wzrasta efektywny opór elektrolitu pomiędzy kapilarą a powierzchnią, co przejawia się przesunięciem widm impedancyjnych w stronę większej impedancji rzeczywistej  $Z'$ . Charakterystyczne jest, że o ile nie widać większego wpływu odległości kapilary Luggina na kształt części widma odpowiadającej niższym częstotliwościom (prawe półokręgi), to nie można tego powiedzieć o części wysokoczęstotliwościowej (lewe półokręgi).

W celu analizy otrzymanych widm przeprowadzono dopasowanie parametrów zastępczego obwodu elektrycznego o dwóch stałych czasowych - Rys. 25.



Rys. 25. Zastępczy obwód elektryczny o dwóch stałych czasowych.

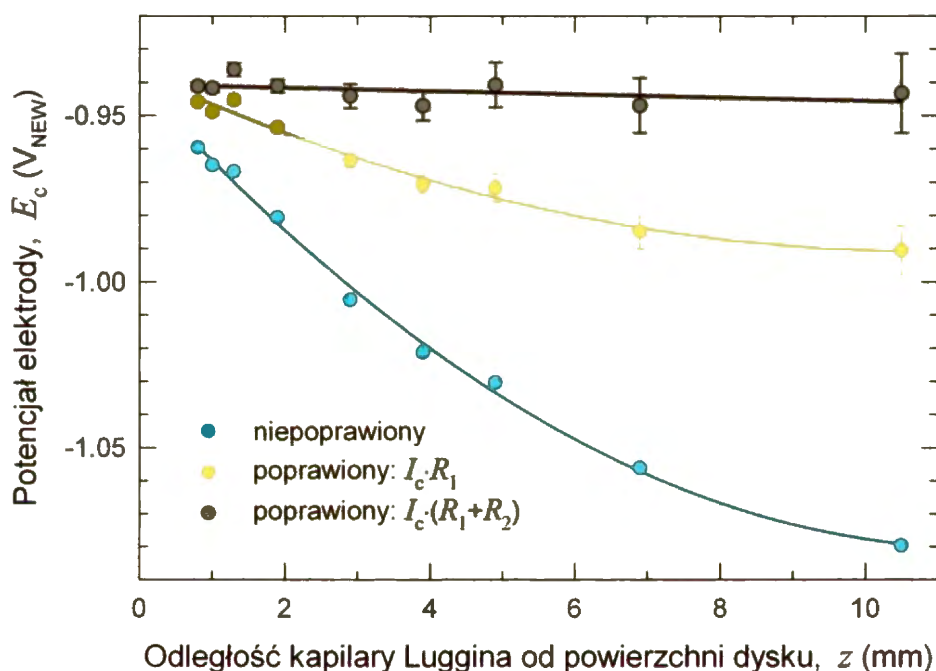
Parametr  $R_1$  odnosi się do przesunięcia widma na osi  $Z'$ , obwód  $(CPE_2 R_2)$  odpowiada części wysokoczęstotliwościowej (lewa gałąź widma), zaś obwód  $(CPE_3 R_3)$  części widma przy niższych częstotliwościach (prawa gałąź widma). Zależność wartości oporów od odległości kapilary Luggina od powierzchni przedstawia Rys. 26.



Rys. 26. Zależność oporów wynikających z dopasowania zastępczego obwodu elektrycznego do widm impedancyjnych od odległości kapilary Luggina od powierzchni elektrody.

Jak widać, jedynie opór  $R_3$  nie zależy od odległości kapilary i można go uważać za opór przeniesienia ładunku w reakcji wydzielania wodoru. Opory  $R_1$  i  $R_2$  zależą od odległości

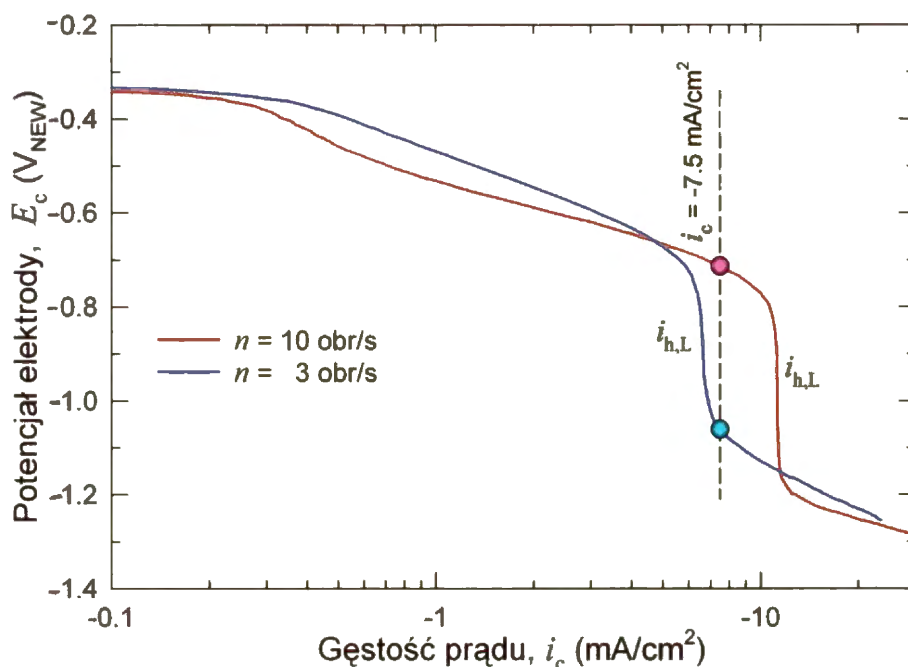
kapilary, a zatem ich sumie ( $R_1 + R_2$ ) można przypisać znaczenie fizyczne oporu elektrolitu. Słuszność takiego postępowania potwierdza Rys. 27, pokazujący, że mierzony potencjał elektrody skorygowany o poprawkę  $I_c \cdot (R_1 + R_2)$  jest praktycznie niezależny od odległości kapilary Luggina od powierzchni, a zatem można go uważać za rzeczywisty potencjał elektrody. Wszystkie wartości potencjałów zamieszczone w dalszej części pracy uwzględniają poprawkę  $I_c \cdot (R_1 + R_2)$ .



Rys. 27. Zależność mierzonych oraz skorygowanego potencjału elektrody od odległości kapilary Luggina od jej powierzchni ( $n = 10$  obr/s,  $i_c = -7.5$  mA/cm<sup>2</sup>).

Typowe doświadczalne krzywe polaryzacji katodowej, otrzymane dla dwóch różnych prędkości obrotowych elektrody dyskowej o stosunkowo świeżej powierzchni (20 min uprzedniej katodowej polaryzacji przy  $i_c = -7.5$  mA/cm<sup>2</sup> i  $n = 3$  obr/s) przedstawiono na Rys. 28.





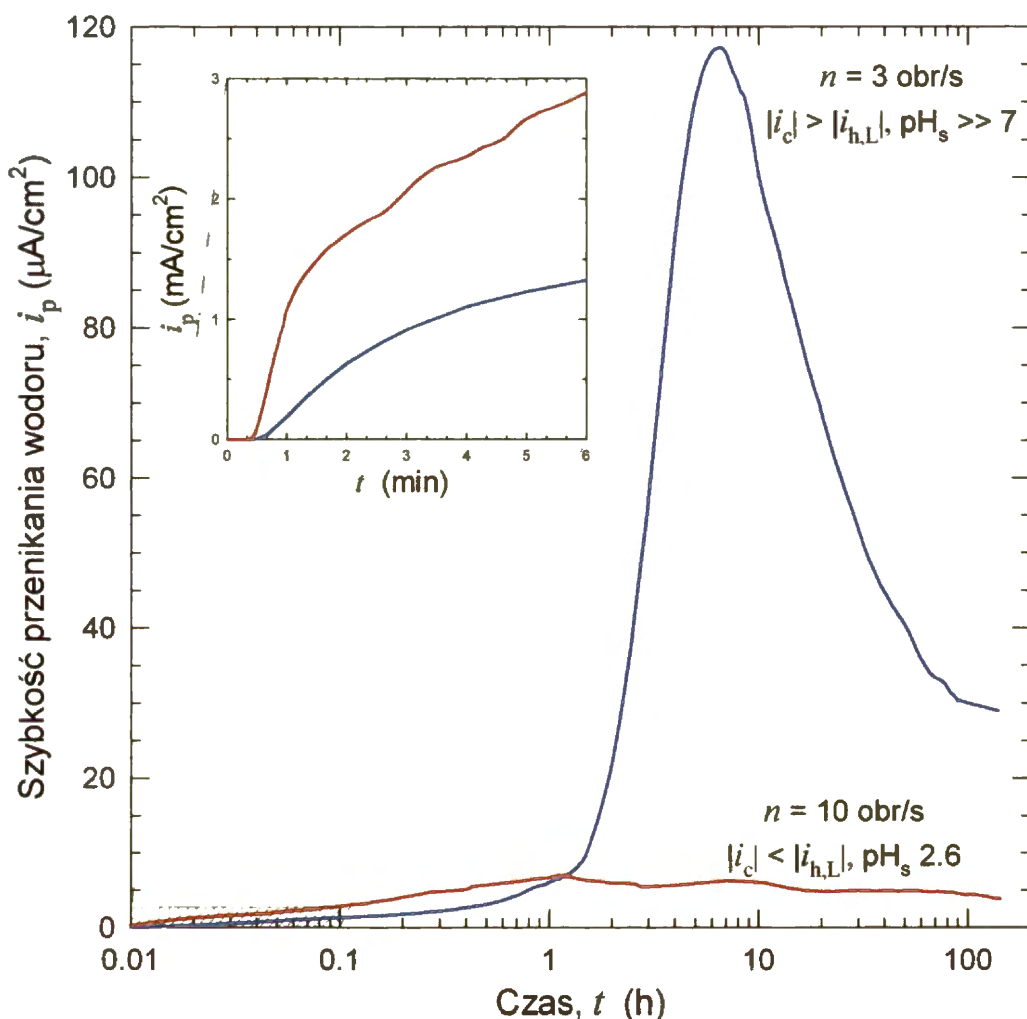
Rys. 28. Krzywe polaryzacji katodowej żelaza w 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 2.6) dla dwóch prędkości obrotowych dysku. Okrągłe symbole odpowiadają warunkom długotrwałej polaryzacji katodowej przy  $i_c = -7.5 \text{ mA/cm}^2$ .

Graniczna gęstość prądu  $i_{h,L}$ , zależna od  $n$ , rozgranicza obszar redukcji jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $|i_c| < |i_{h,L}|$ ) i obszar redukcji cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  ( $|i_c| > |i_{h,L}|$ ). Przy większej prędkości obrotowej widoczny jest również prąd związany z redukcją tlenu obecnego w niewielkiej ilości w roztworze. Okrągłe punkty wskazują warunki, w których prowadzono badania nad długotrwałą galwanostaticzną polaryzacją katodową. Gęstość prądu  $i_c = -7.5 \text{ mA/cm}^2$  została tak dobrana, by dla  $n = 3 \text{ obr/s}$   $|i_c| > |i_{h,L}|$ , natomiast dla  $n = 10 \text{ obr/s}$   $|i_c| < |i_{h,L}|$ , co pozwalało zmieniać pH przy powierzchni elektrody oraz „przełączać” dominującą reakcję (redukcja  $\text{H}_3\text{O}^+$  / redukcja  $\text{H}_2\text{O}$ ) przez zmianę prędkości obrotowej dysku.

## 6.2. Pomiary zasadnicze

Typowe zmiany szybkości przenikania wodoru przez membranę w czasie długotrwałej katodowej polaryzacji, obserwowane dla tej samej gęstości prądu wydzielania wodoru ( $i_c = -7.5 \text{ mA/cm}^2$ ), lecz dla różnych prędkości obrotowych dysku przedstawia Rys. 29. Dla wyższej prędkości obrotowej ( $n = 10 \text{ obr/s}$ ), gęstość prądu katodowego jest niższa od granicznej gęstości prądu redukcji jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  (Rys. 28), a w związku z tym pH przy powierzchni elektrody jest praktycznie równe pH w głębi roztworu ( $\text{pH}_s \cong 2.6$ ). Dla

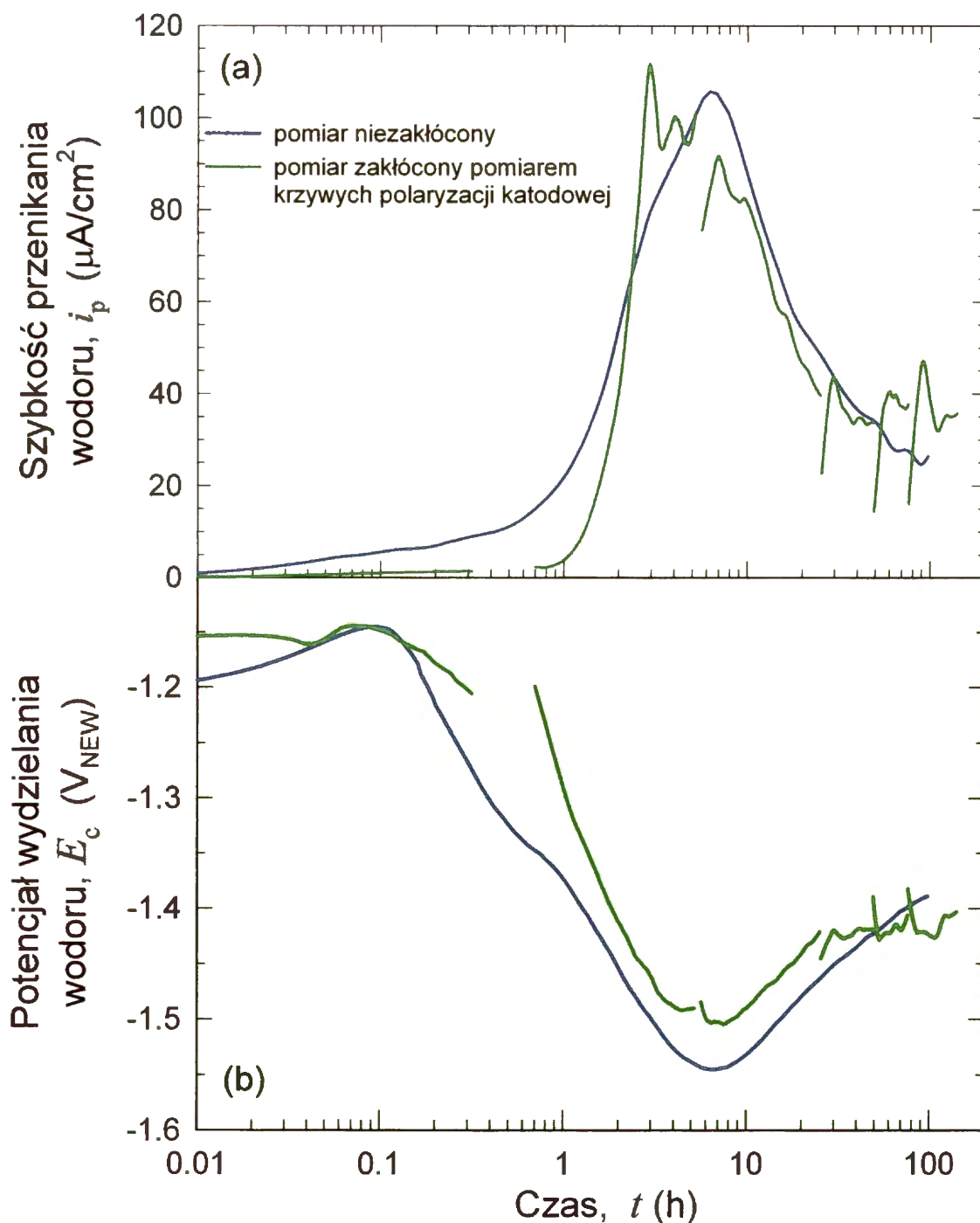
niższej prędkości obrotów ( $n = 3$  obr/s), gęstość prądu  $i_c$  przekracza  $i_{h,L}$  (Rys. 28) i dlatego  $\text{pH}_s \gg 7$ .



Rys. 29. Szybkość przenikania wodoru w funkcji czasu katodowej polaryzacji membran żelaznych w 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 2.6$ ) przy tej samej gęstości prądu  $i_c = -7.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , lecz przy różnych prędkościach obrotowych.

W początkowym okresie polaryzacji katodowej (powiększony fragment na Rys. 29), przenikanie wodoru było większe, gdy wydzielanie wodoru zachodziło na drodze redukcji jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ , niż gdy redukcji ulegały cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$ . W ciągu pierwszych kilkunastu minut polaryzacji szybkości przenikania w obu przypadkach powoli rosły, lecz ich stosunek był zbliżony. W czasie dalszej polaryzacji obserwowano znaczny wzrost szybkości przenikania dla niższej prędkości obrotowej, to jest dla wydzielania wodoru z cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  przy wysokim  $\text{pH}_s$ . W tym wypadku, po ok. 7 h strumień przenikającego wodoru osiągnął bardzo wysoką wartość - około  $115 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Następnie szybkość przenikania wodoru wprawdzie malała, ale nawet po około 100 h nadal była znacznie wyższa niż na

początku pomiaru. Przeciwnie, dla większej prędkości obrotowej dysku, to jest dla wydzielania wodoru z jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  przy niskim  $\text{pH}_s$ , szybkość przenikania wodoru utrzymywała się na niemal niezmiennym, stosunkowo niskim poziomie  $5\text{--}8\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Tak więc, długotrwała polaryzacja katodowa w warunkach wysokiego  $\text{pH}_s$ , niezależnie od niskiego  $\text{pH}$  w głębi roztworu, uaktywnia powierzchnię żelaza dla wnikaającego wodoru.



Rys. 30. Szybkość przenikania wodoru (a) oraz potencjał wydzielania wodoru (b) w funkcji czasu katodowej polaryzacji membrany żelaznej w  $0.1\ \text{M}\ \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 2.6$ ), przy gęstości prądu  $i_c = -7.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$  i prędkości obrotowej  $n = 3\ \text{obr}/\text{s}$  ( $|i_c| > |i_{h,L}|$ ).

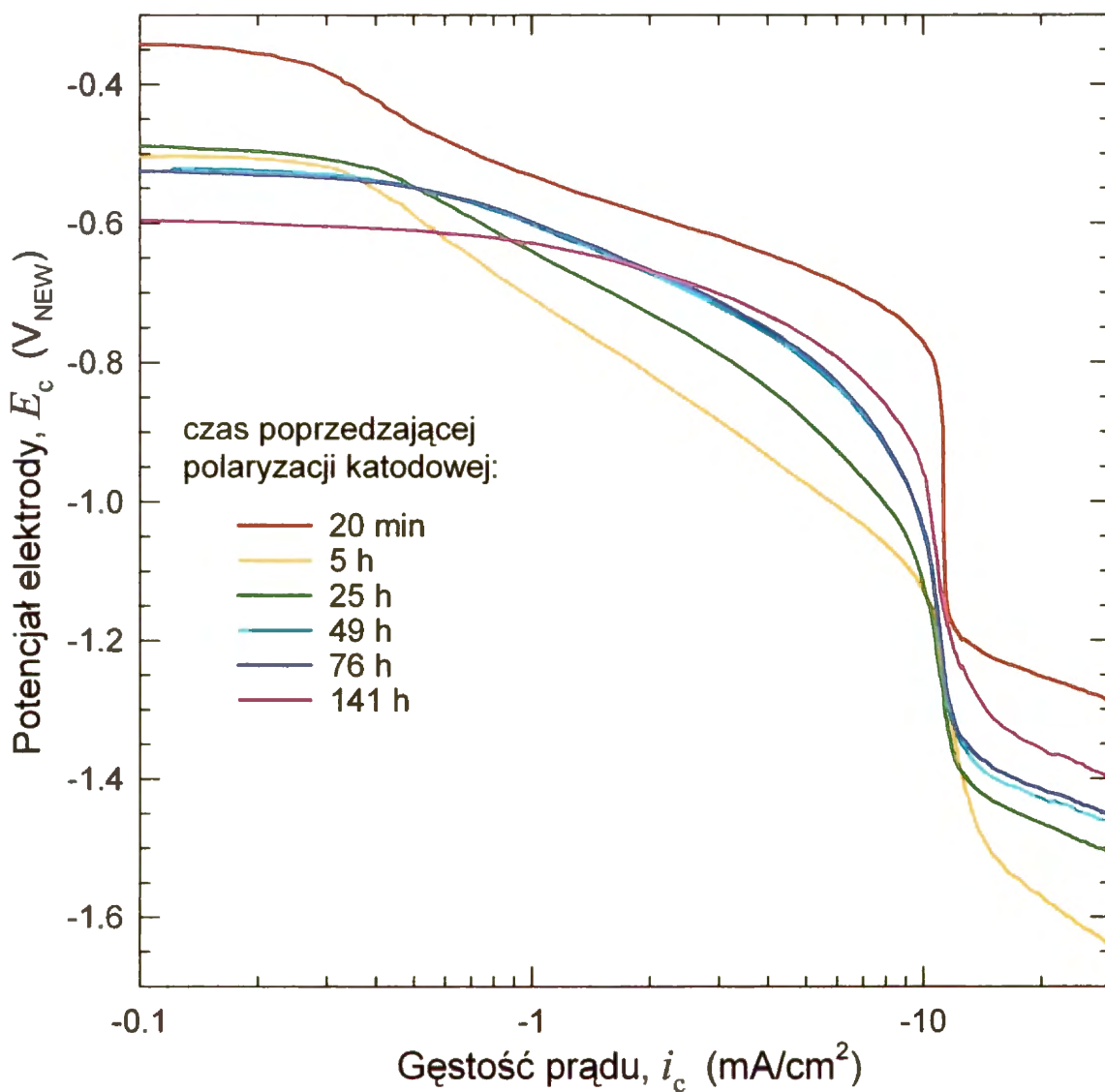
Kolejne przykłady zmian szybkości przenikania wodoru, jak również towarzyszące im zmiany potencjału wydzielania wodoru ( $E_c$ ) w trakcie długotrwałej polaryzacji katodowej przy  $i_c = -7.5 \text{ mA/cm}^2$  i  $n = 3 \text{ obr/s}$  ( $|i_c| > |i_{h,L}|$ ) przedstawiono na Rys. 30a i b. Krzywe ciągłe, oznaczone kolorem niebieskim, zarejestrowano w czasie nieprzerwanej polaryzacji galwanostatycznej, natomiast krzywe oznaczone kolorem zielonym zarejestrowano w doświadczeniu, w którym jednocześnie, w określonych odstępach czasu wykonywano pomiary krzywych polaryzacji katodowej. W czasie pomiaru krzywej polaryzacji, stosownie do zmienianej gęstości prądu katodowego, zmieniały się odpowiednio potencjał katody jak i szybkość przenikania wodoru. Jednak po zakończonym pomiarze krzywej polaryzacji i po powrocie do pierwotnych wartości szybkości obrotowej  $n$  oraz gęstości prądu wydzielania wodoru  $i_c$ , zarówno potencjał jak i szybkość przenikania wracały do poziomu z przed pomiaru krzywej polaryzacji. Dlatego dla większej czytelności wykresu, zmiany potencjału i szybkości przenikania w czasie pomiaru krzywych polaryzacji zostały pominięte (przerwy na krzywych na Rys. 30).

Zmiany potencjału wydzielania wodoru  $E_c$  były skorelowane ze zmianami szybkości przenikania  $i_p$ . Wzrostowi szybkości przenikania odpowiadał spadek potencjału, gdy zaś następnie szybkość przenikania malała, potencjał przesunął się z powrotem w kierunku mniej ujemnych wartości, osiągając ostatecznie mniej więcej stałą wartość około  $-1.4 \text{ V}_{\text{NEW}}$ .

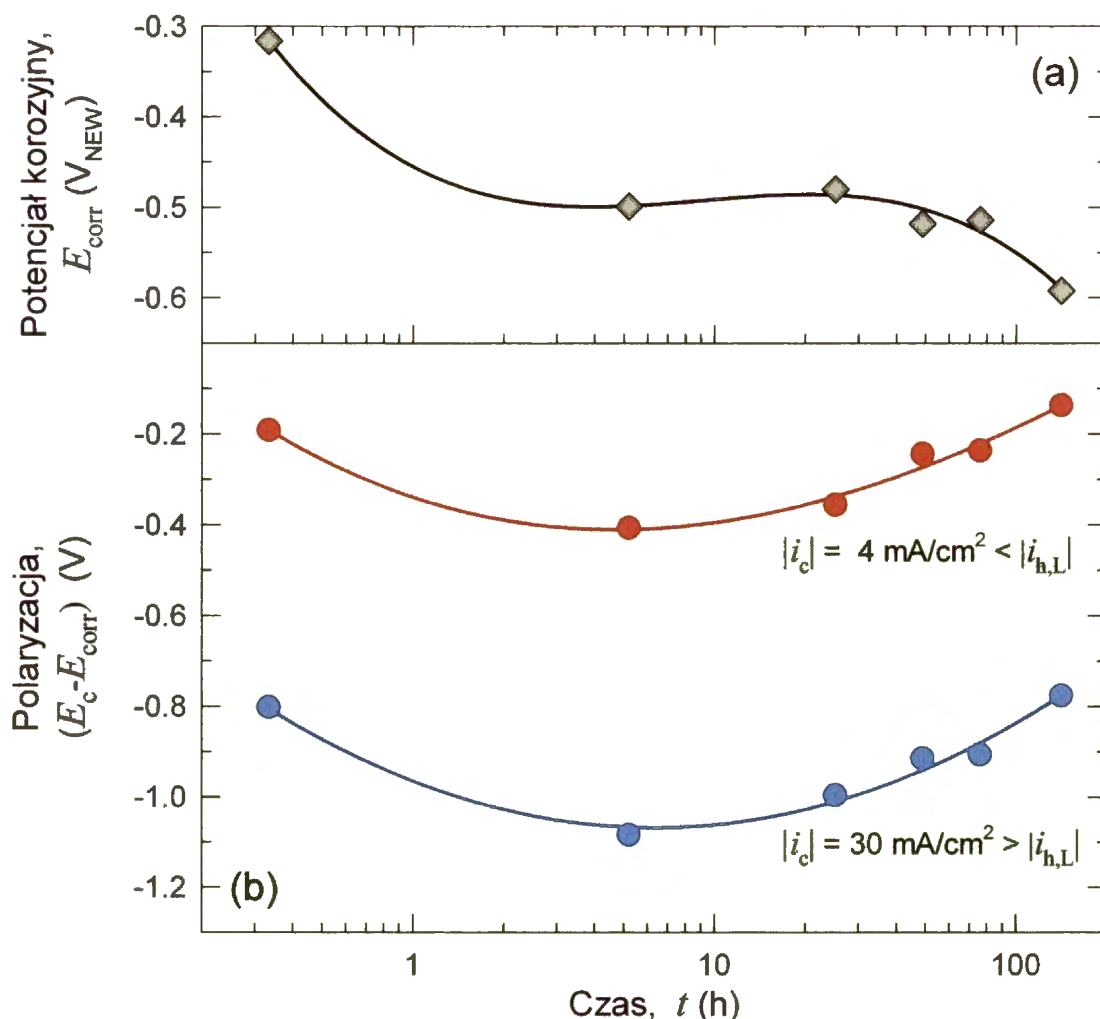
Wykresy krzywych polaryzacji katodowej dla żelaznej wirującej elektrody dyskowej, uzyskane po określonych czasach katodowej polaryzacji (odpowiadające przerwom na Rys. 30), przedstawiono na Rys. 31. Wpływ czasu katodowej polaryzacji na położenie oraz kształt krzywych polaryzacji jest wyraźny, lecz zarazem dość zawiły. W celu uwidocznienia tego wpływu, przedstawiono potencjał korozyjny<sup>a</sup>  $E_{\text{corr}}$  ( $i_c = 0$ ) oraz polaryzację elektrody ( $E_c - E_{\text{corr}}$ ) dla dwóch wybranych gęstości prądu (poniżej i powyżej  $i_{h,L}$ ) jako funkcje czasu katodowej polaryzacji (Rys. 32).

---

<sup>a</sup> Potencjał korozyjny rozważany w tym miejscu wyznaczono na podstawie krzywych polaryzacji. Odpowiadał on potencjałowi, gdy prąd polaryzacji osiągał zero. Dlatego może on odbiegać od stacjonarnego potencjału korozyjnego.



Rys. 31. Krzywe polaryzacji katodowej dla żelaznej wirującej elektrody dyskowej dla  $n = 10$  obr/s, otrzymane po podanych czasach wcześniejszej polaryzacji katodowej w warunkach:  $i_c = -7.5$  mA/cm<sup>2</sup> i  $n = 3$  obr/s ( $|i_c| > |i_{h,L}|$ ,  $\text{pH}_s \gg 7$ ).



Rys. 32. Zmiany potencjału korozyjnego (a) oraz polaryzacji wirującej elektrody dyskowej przy wybranych gęstościach prądu (b) dla  $n = 10$  obr/s, jako funkcja czasu uprzedniej polaryzacji katodowej w warunkach:  $i_c = -7.5 \text{ mA/cm}^2$  i  $n = 3$  obr/s ( $|i_c| > |i_{h,L}|$ ,  $\text{pH}_s \gg 7$ ).

Jak można zauważyć, już niezbyt długa, kilku godzinna polaryzacja katodowa powoduje silny spadek potencjału korozyjnego – o około 0.2 V (Rys. 32a). W tym samym czasie szybkość przenikania osiągała maksimum (Rys. 30a). Kontynuowanie katodowej polaryzacji powoduje dalsze, ale nie tak silne obniżenie potencjału korozyjnego (logarytmiczna skala czasu na Rys. 32).

Najbardziej charakterystycznym, zauważalnym faktem, wynikającym z przebiegu krzywych polaryzacji, jest to, że polaryzacja elektrody, dla obydwu wybranych gęstości prądu, jest największa (najbardziej ujemna) w tym czasie, gdy szybkość przenikania wodoru osiąga swoje maksimum (Rys. 32b).

## 7. DYSKUSJA WYNIKÓW

### 7.1. Analiza krzywych polaryzacji katodowej - reakcja wydzielania wodoru

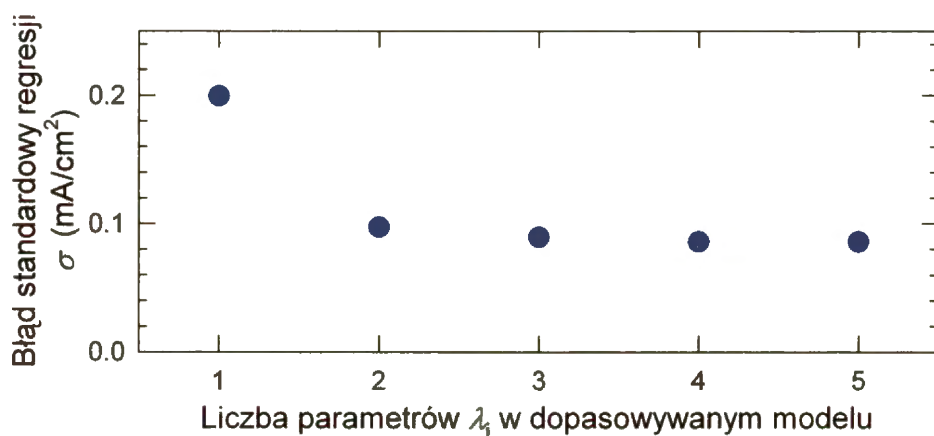
Doświadczalne krzywe polaryzacji katodowej przedstawione na Rys. 31 zostały szczegółowo zanalizowane w świetle matematycznego modelu reakcji i procesów transportu w granicznej warstwie dyfuzyjnej, zaproponowanego i opisanego w punkcie 5 (str. 66). Dopasowanie teoretycznych krzywych polaryzacji, wynikających z tego modelu, do krzywych doświadczalnych prowadzono metodą najmniejszych kwadratów<sup>a</sup> za pomocą aplikacji do regresji nieliniowej w programie SigmaPlot 2001 for Windows ver.7.0. Podstawowymi parametrami modelu, których wartości były optymalizowane w trakcie dopasowywania były:

- parametry reakcji redukcji H<sub>2</sub>O:  $k_w$  i  $b_w^*$  (równanie (92)),
- parametry reakcji redukcji H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>:  $k_h$  i  $b_h^*$  (równanie (93)),
- parametry reakcji anodowej:  $k_{an}$  i  $b_{an}^*$  (równanie (97)),
- graniczna gęstość prądu redukcji tlenu:  $i_{ox,L}$ ,
- parametr  $\lambda$  (zdefiniowany równaniem (101)),

Charakterystyczny kształt krzywych polaryzacji, przejawiający się niezbyt ostro zaznaczoną gęstością prądu granicznego  $i_{h,L}$ , oraz wstępne próby dopasowania sugerowały, że powierzchnia badanej elektrody dyskowej nie mogła być równodostępna dla redukcji jonów H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Dlatego jedna wartość parametru  $\lambda$  nie mogła zadowalająco charakteryzować warunków transportu w niejednorodnej granicznej warstwie dyfuzyjnej. W związku z tym rozszerzono opracowany model matematyczny (pkt. 5) przyjmując, że różnym fragmentom powierzchni elektrody można przypisać różną wartość parametru  $\lambda$ . W celu ograniczenia ilości parametrów modelu, do optymalizacji wzięto tylko wartość minimalną  $\lambda$  ( $\lambda_{min}$ ) oraz szerokość przedziału zmienności  $\lambda$  ( $\Delta\lambda$ ). Założono ponadto, że wartości  $\lambda_i$  są w przedziale  $\Delta\lambda$  rozłożone równomiernie, oraz że przypisane są im odpowiednie wagi  $w_i$  (podlegające optymalizacji w ramach dopasowania), oznaczające ułamek powierzchni elektrody charakteryzowany daną wartością  $\lambda_i$ . Z kolei w celu określenia optymalnej liczby parametrów  $\lambda_i$ , zapewniającej dobre dopasowanie modelu bez zbytniego zwiększenia niepewności wyznaczanych parametrów, przeprowadzono szereg dopasowań modelu z różną liczbą  $\lambda_i$  do tej samej krzywej eksperymentalnej, a następnie dopasowania te porównano ze sobą. Jak

<sup>a</sup> Minimalizowana była suma kwadratów odchyleń w dziedzinie gęstości prądów.

wynika z Rys. 33, podającego zależność błędu standardowego regresji od liczby parametrów  $\lambda_i$ , zastosowanie więcej niż trzech parametrów nie prowadziło już do istotnej poprawy dopasowania. Zostało to również potwierdzone analizą wariancji za pomocą testu  $F$  Snedecora [128]. W związku z tym, w dalszej analizie krzywych polaryzacji stosowano model o trzech parametrach  $\lambda_i$ .



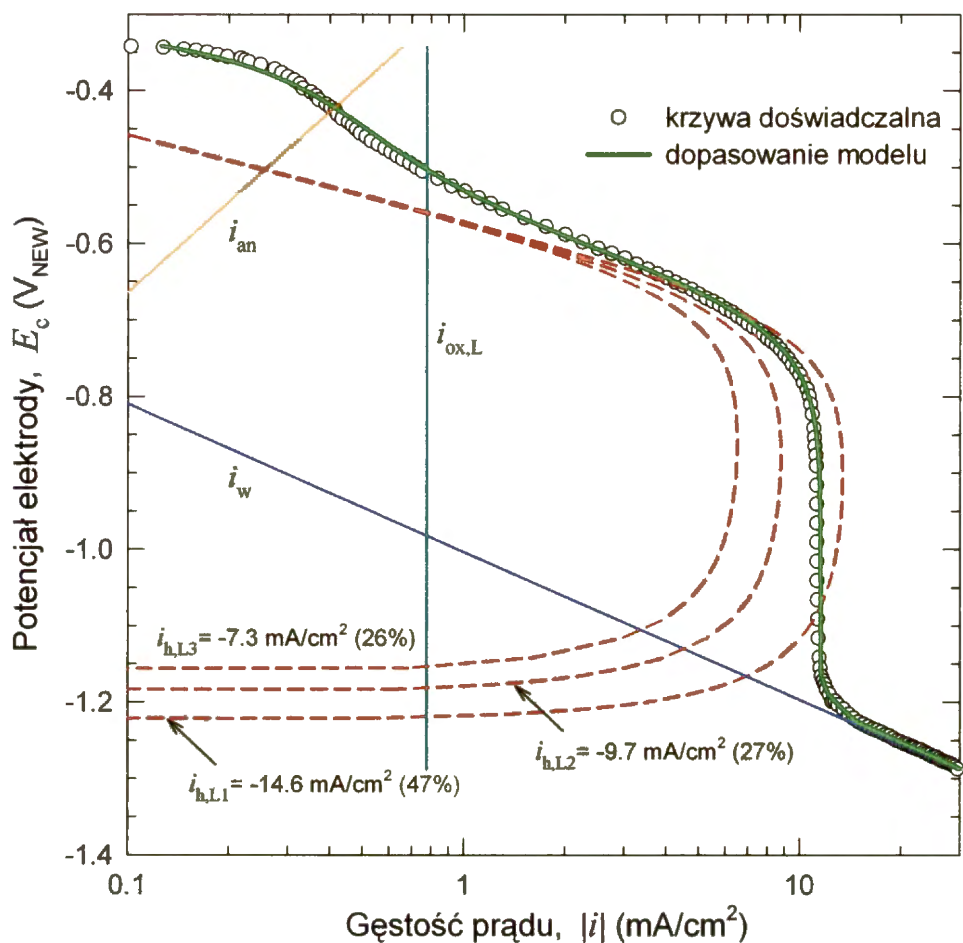
Rys. 33 Jakość dopasowania modelu do danych eksperymentalnych w zależności od wybranej liczby parametrów  $\lambda_i$ .

Jako przykład analizy krzywych polaryzacji, na Rys. 34 zanalizowano krzywą polaryzacji zarejestrowaną po 20 min uprzedniej polaryzacji katodowej. Wartości parametrów modelu wyznaczone z dopasowania, wraz z ich błędami względnymi, podaje Tabela 3.

Tabela 3. Parametry wyznaczone w wyniku dopasowania modelu matematycznego do doświadczalnej krzywej polaryzacji katodowej.

Parametr wyznaczony z dopasowania modelu	Błąd wzgl. (%)	Parametr wyznaczony z dopasowania modelu	Błąd wzgl. (%)
$k_w = -6.6 \cdot 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$	23	$b_w^* = -11.9 \text{ V}^{-1}$	1.4
$k_h = -2.9 \text{ mA} \cdot \text{cm/mol}$	31	$b_h^* = -20.9 \text{ V}^{-1}$	2.1
$k_{an} = 4.9 \text{ mA/cm}^2$	87	$b_{an}^* = 6 \text{ V}^{-1}$	65
$i_{h,L1} = -14.6 \text{ mA/cm}^2$	1.1	$w_1 = 47 \%$	24
$i_{h,L2} = -9.7 \text{ mA/cm}^2$	4.2	$w_2 = 27 \%$	30
$i_{h,L3} = -7.3 \text{ mA/cm}^2$	6.1	$w_3 = 26 \%$	30
$i_{ox,L} = -0.78 \text{ mA/cm}^2$	39	Średnia ważona $i_{h,L} = -11.4 \text{ mA/cm}^2$	





Rys. 34. Analiza eksperymentalnej krzywej polaryzacji katodowej żelaznej elektrody dyskowej wirującej z prędkością  $n = 10$  obr/s, zmierzonej po 20 min uprzedniej polaryzacji katodowej przy  $i_c = -7.5$  mA/cm<sup>2</sup> i  $n = 3$  obr/s ( $|i_c| > |i_{h,L}|$ , pH<sub>s</sub> >> 7).

Jak widać na Rys. 34, krzywa teoretyczna, otrzymana w wyniku dopasowania modelu dobrze odzwierciedla przebieg krzywej doświadczalnej. Nieco gorsze dopasowanie jest w zakresie niskich gęstości prądu ( $|i_c| < 1$  mA/cm<sup>2</sup>). Zakres ten obejmował tylko niewielki fragment krzywej polaryzacji, rejestrowany w ciągu pierwszych 10 s od osiągnięcia potencjału korozyjnego (por. Rys. 19). Dlatego parametry reakcji anodowej ( $k_{an}$  i  $b_{an}^*$ ) oraz, w mniejszym stopniu, prąd graniczny redukcji tlenu ( $i_{ox,L}$ ), wyznaczone z tego zakresu krzywej polaryzacji mają szacunkowe znaczenie. Mimo to, uwzględnienie tych reakcji w analizie doświadczalnej krzywej polaryzacji było uzasadnione, gdyż umożliwiło dokładniejsze wyznaczenie wartości parametru  $b_h^*$ , odpowiadającego nachyleniu Tafela reakcji redukcji jonów H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Jak można bowiem zauważyć, nachylenie Tafela dla tej reakcji w warunkach kontroli aktywacyjnej, wyznaczone z dopasowania modelu (czerwona linia przerywana na Rys. 34 dla  $|i_c| < \text{ok. } 3$  mA/cm<sup>2</sup>) różni się od nachylenia doświadczalnej krzywej polaryzacji w tym zakresie gęstości prądów i wobec tego nie może być z nim utożsamiane.

Wartość nachylenia Tafela dla reakcji redukcji jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $b_h$ ), wyznaczona z dopasowania modelu wynosi  $-0.110 \pm 0.002$  V/dec i jest bliska wartości nachylenia Tafela ( $-0.115$  V/dec) otrzymanej przez Bockrisa dla HER na żelazie w  $0.1$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w  $26$  °C [11]. Zgodność ta sugeruje, że na wirującej żelaznej elektrodzie dyskowej w roztworze  $0.1$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zakwaszonym kwasem siarkowym do  $\text{pH} = 2.6$ , reakcja redukcji jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  biegnie według mechanizmu sprzężone rozładowanie-desorpcja chemiczna, tak samo jak w  $0.1$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Wyznaczona z dopasowania modelu wartość nachylenia Tafela dla reakcji redukcji cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  ( $b_w$ ) wynosi  $-0.193 \pm 0.003$  V/dec. Charakteryzowała ona wydzielanie wodoru na wirującej żelaznej elektrodzie dyskowej powyżej granicznej gęstości prądu redukcji jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ , a więc w warunkach wysokiego pH przy jej powierzchni, w zakresie gęstości prądu  $i_c$  od około  $-15$  do  $-30$  mA/cm<sup>2</sup>. Dla porównania, w tym samym zakresie gęstości prądów wydzielania wodoru, wartość nachylenia Tafela otrzymanej przez Chialvo [14] krzywej polaryzacji katodowej żelaza w  $2$  M NaOH w  $30$  °C wynosi  $-0.205 \pm 0.005$  V/dec, a więc jest bardzo zbliżone. Tym samym można przypuszczać, że rozważany przez Chialvo mechanizm wydzielania wodoru Volmera-Tafela-Heyrowskiego, to znaczy z równoległe biegnącą desorpcją chemiczną i elektrochemiczną, obowiązuje również w trakcie wydzielania wodoru na elektrodzie dyskowej powyżej granicznej gęstości prądu redukcji jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

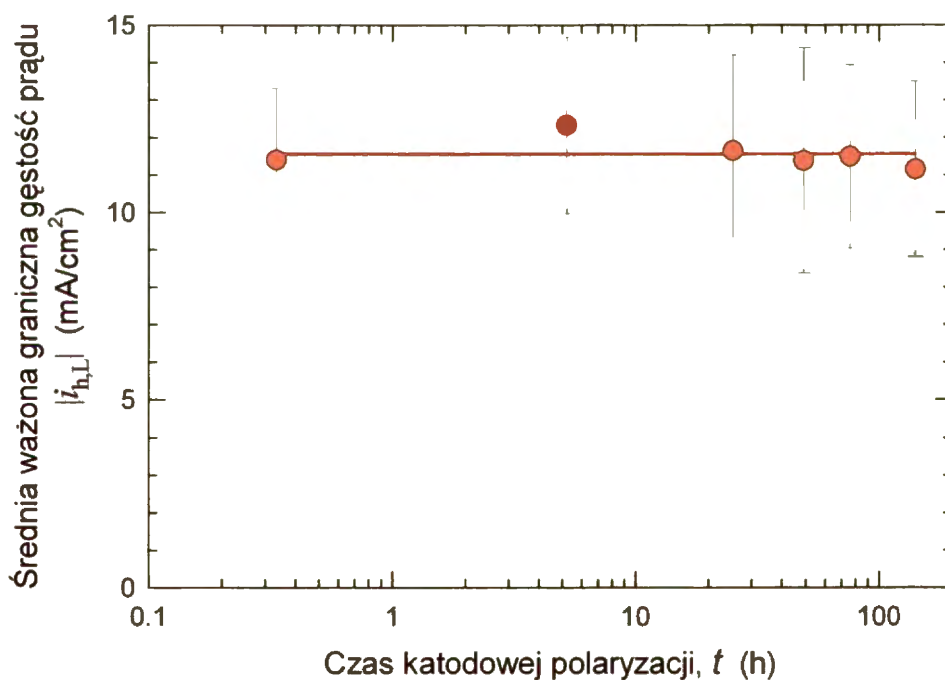
Różne wartości granicznej gęstości prądu redukcji jonów hydronowych ( $i_{h,L}$ ), otrzymane z dopasowania modelu wskazują, że powierzchnia elektrody dyskowej nie była jednakowo dostępna dla tej reakcji. Można przypuszczać, że grubość granicznej warstwy hydrodynamicznej ( $\delta_0$ ), a zatem i grubość granicznej warstwy dyfuzyjnej ( $\delta_N$ ) nie były jednorodne na całej powierzchni elektrody. Można wskazać na dwie przyczyny tej niejednorodności powierzchni. Po pierwsze, mogła być ona związana z wydzielającymi się pęcherzykami gazowego wodoru, które zaburzały obydwie warstwy graniczne. Po drugie, niejednorodność warstw mogła wynikać z niezbyt korzystnego kształtu zastosowanej elektrody dyskowej, odbiegającego od kształtów zalecanych w literaturze [29,129]. Elektroda dyskowa miała z konieczności kształt sfazowanego ukośnie walca z pracującym dnem (Rys. 18) i dlatego efekty brzegowe były nie do uniknięcia.

Powyższą procedurę dopasowania modelu matematycznego zastosowano do pozostałych krzywych polaryzacji przedstawionych na Rys. 31. Otrzymane w ten sposób wartości ważniejszych parametrów zawiera Tabela 4.

Tabela 4. Niektóre parametry otrzymane z dopasowania modelu matematycznego do doświadczalnych krzywych polaryzacji zmierzonych po różnych czasach katodowej polaryzacji. W nawiasach podano błąd względny.

Parametr	Po 20 min polaryzacji	Po 5 h polaryzacji	Po 25 h polaryzacji
$k_w$ (mA/cm <sup>2</sup> )	-6.6·10 <sup>-6</sup> (23%)	-1.6·10 <sup>-3</sup> (9%)	-2.0·10 <sup>-5</sup> (6.3%)
$b_w^*$ (V <sup>-1</sup> )	-11.9 (1.4%)	-5.97 (0.93%)	-9.43 (0.45%)
$b_w$ (V/dec)	-0,193 (1.4%)	-0.386 (0.93%)	-0,244 (0.45%)
$k_h$ (mA·cm/mol)	-2.9 (31%)	-58 (23%)	-1800 (6.5%)
$b_h^*$ (V <sup>-1</sup> )	-20.9 (2.1%)	-11.2 (2.1%)	-8.64 (0.89%)
$b_h$ (V/dec)	-0,110 (2.1%)	-0,206 (2.1%)	-0,267 (0.89%)
$i_{h,L1}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	-14.6 (1.1%)	-17.0 (1.2%)	-14.9 (0.94%)
$w_1$ (%)	47 (24%)	46 (27%)	53 (28%)
$i_{h,L2}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	-9.7 (4.2%)	-9.8 (5.6%)	-9.2 (6.6%)
$w_2$ (%)	27 (30%)	28 (32%)	24 (43%)
$i_{h,L3}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	-7.3 (6.1%)	-6.9 (7.7%)	-6.6 (9.4%)
$w_3$ (%)	26 (30%)	26 (33%)	23 (47%)
$i_{ox,L}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	-0.78 (39%)	-0.45 (8.4%)	-
Parametr	Po 49 h polaryzacji	Po 76 h polaryzacji	Po 141 h polaryzacji
$k_w$ (mA/cm <sup>2</sup> )	-4.6·10 <sup>-6</sup> (11%)	-4.1·10 <sup>-6</sup> (10%)	-1.4·10 <sup>-5</sup> (9.3%)
$b_w^*$ (V <sup>-1</sup> )	-10.72 (0.73%)	-10,89 (0.67%)	-10.42 (0.72%)
$b_w$ (V/dec)	-0,215 (0.73%)	-0,211 (0.67%)	-0.221 (0.72%)
$k_h$ (mA·cm/mol)	-2500 (31%)	-3400 (25%)	-3100 (35%)
$b_h^*$ (V <sup>-1</sup> )	-9.3 (3.5%)	-8.9 (2.8%)	-9.61 (3.5%)
$b_h$ (V/dec)	-0,248 (3.5%)	-0,259 (2.8%)	-0,240 (3.5%)
$i_{h,L1}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	-14.4 (1.2%)	-15.8 (1.0%)	-16.6 (0.71%)
$w_1$ (%)	69 (29%)	53 (27%)	59 (23%)
$i_{h,L2}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	-5.5 (21%)	-7.7 (8.3%)	-4.3 (14%)
$w_2$ (%)	16 (88%)	28 (36%)	16 (59%)
$i_{h,L3}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	-3.4 (26%)	-5.1 (11%)	-2.4 (16%)
$w_3$ (%)	15 (94%)	19 (54%)	24 (40%)
$i_{ox,L}$ (A/m <sup>2</sup> )	-	-	-

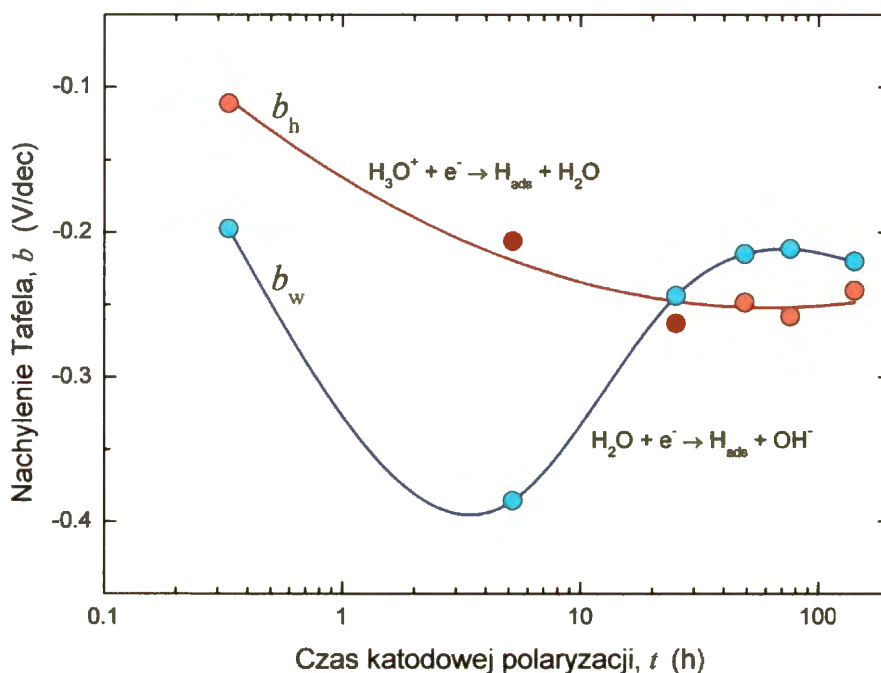
Jak można zauważyć, poszczególne składowe gęstości prądu oraz ich wagi zmieniają się bez wyraźnej regularności. Średnia ważona wartość granicznej gęstości prądu  $i_{h,L}$  jest jednak praktycznie niezależna od czasu polaryzacji (Rys. 35). Można więc sądzić, że modyfikacja powierzchni katody, przejawiająca się między innymi w tworzeniu charakterystycznej, porowatej warstwy, obserwowanej wcześniej na katodzie stacjonarnej [121] jak również i w pomiarach niniejszej pracy, nie wpływała znacząco na transport jonów hydronowych z głębi roztworu do elektrody. Innymi słowy, tworząca się warstwa powierzchniowa nie miała istotnego wpływu na grubość granicznej warstwy dyfuzyjnej ( $\delta_N$ ), a zatem i na grubość granicznej warstwy hydrodynamicznej ( $\delta_0$ ). Jest to zrozumiałe, skoro  $\delta_0$  była rzędu kilkuset  $\mu\text{m}$  (Rys. 4),  $\delta_N$  rzędu kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$  (Rys. 6), a grubość warstwy osadu na katodzie, nawet po długim czasie polaryzacji, nie przekraczała kilku  $\mu\text{m}$ .



Rys. 35 Zależność średniej granicznej gęstości prądu redukcji  $\text{H}_3\text{O}^+$  od czasu katodowej polaryzacji.

Graniczna gęstość prądu  $i_{h,L}$  charakteryzuje transport jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  z głębi roztworu do powierzchni elektrody. Proces ten nie jest jednak bezpośrednio związany z wnikaniem wodoru, które jest za to ściśle powiązane ze stadiami reakcji wydzielania wodoru

zachodzącymi na powierzchni elektrody. Kinetykę reakcji wydzielania wodoru charakteryzują stałe szybkości  $k_h$  i  $k_w$  oraz nachylenia Tafela  $b_h$  i  $b_w$ . Wartości nachyleń Tafela, wynikające z analizy krzywych polaryzacji (Tabela 4,  $b = \ln(10)/b^*$ ), odpowiadające wydzielaniu wodoru poniżej ( $b_h$ ) i powyżej ( $b_w$ ) granicznej gęstości prądu  $i_{h,L}$ , jako funkcja czasu katodowej polaryzacji są pokazane na Rys. 36.



Rys. 36. Zmiany nachyleń Tafela reakcji redukcji jonów  $H_3O^+$  ( $b_h$ ) oraz redukcji  $H_2O$  ( $b_w$ ) w wyniku długotrwałego wydzielania wodoru na żelazie.

Jak można zauważyć na ostatnim rysunku, absolutne wartości  $b$  są stosunkowo wysokie, zwłaszcza  $b_w$  dla HER powyżej  $i_{h,L}$ . Są one wyższe od przewidywanych teoretycznie dla różnych mechanizmów HER, zakładających niski stopień pokrycia powierzchni wodorem  $\theta_H$  [9,11,75] - Tabela 1. Jednakże dla większych stopni pokrycia, gdy szybkość rekombinacji atomów wodoru jest najwolniejszym stadium HER, nachylenie Tafela może być większe [9]. Tak więc, stosunkowo wysokie wartości  $b$  sugerują utrudnienie rekombinacji atomów wodoru i wyższy stopień pokrycia. Jest oczywiste, że większe pokrycie powierzchni zaadsorbowanymi atomami wodoru powinno sprzyjać wnikaniu wodoru do wnętrza metalu.

Niemniej ważne są obserwowane zmiany poszczególnych nachyleń Tafela w wyniku katodowej polaryzacji (Rys. 36). Absolutne wartości  $b_h$  wzrastają umiarkowanie w czasie, natomiast wartości  $b_w$  początkowo wzrastają silnie, osiągają maksimum, po czym wracają do początkowego poziomu. Właśnie te zmiany  $b_w$ , charakteryzujące wydzielanie wodoru przy

wysokim  $\text{pH}_s$ , wydają się być kluczowe w wyjaśnieniu nadzwyczaj silnego wzrostu szybkości przenikania wodoru podczas długotrwałej polaryzacji katodowej żelaza w warunkach wysokiego  $\text{pH}_s$  (Rys. 29 i Rys. 30).

## 7.2. Wnikanie wodoru

W stanie ustalonym, szybkość przenikania wodoru przez membranę jest wyrażona równaniem (86). Z punktu widzenia transportu wodoru w membranie, czas potrzebny do osiągnięcia ustalonego przepływu wodoru zależy od grubości membrany  $L$  oraz współczynnika dyfuzji wodoru w membranie  $D_H$ . Czas ten można w przybliżeniu określić równaniem

$$t \approx \frac{0.5L^2}{D_H} \quad (108)$$

W temperaturze pokojowej współczynnik dyfuzji wodoru w żelazie Armco wynosi ok.  $8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [74,97,130-133]. Zatem dla membrany o grubości 1 mm, wystarczy zaledwie około 1 min dla osiągnięcia stanu ustalonego. Wobec tego, zarejestrowana szybkość przenikania wodoru (Rys. 29 i Rys. 30a) odpowiadała przenikaniu w stanie ustalonym, a jej obserwowane zmiany w trakcie długotrwałej polaryzacji mogą być przypisane zmianom stężenia wodoru bezpośrednio pod powierzchnią wejściowej strony membrany  $C_{H,0}$ . Stężenie to charakteryzuje intensywność procesu wnikania wodoru do metalu w danych warunkach ładowania.

W odniesieniu do pomiarów przenikania wodoru przez membranę, efektywność (wydajność) procesu wnikania wodoru można wyrazić stosunkiem ustalonej szybkości przenikania do szybkości wydzielania wodoru, czyli jako  $i_p^\infty/i_c$ . W przypadku żelaza wydajność ta jest bardzo niska. Dla membran polaryzowanych katodowo przy  $n = 3 \text{ obr/s}$  (Rys. 29), w początkowym okresie polaryzacji ( $t < 1 \text{ h}$ ) wydajność wnikania wodoru była rzędu 0.0002. Nawet w stanie największej aktywności powierzchni żelaza dla wnikania wodoru, odpowiadającej maksimum na krzywej szybkości przenikania (Rys. 29 i Rys. 30(a)) wydajność wnikania, mimo że wzrosła prawie stukrotnie, wynosiła zaledwie 0.016. Stąd wynika, że wyznaczone wartości parametrów kinetycznych reakcji elektrochemicznych, w tym nachylenie Tafela (Rys. 36) odnoszą się w zasadzie tylko do reakcji wydzielania wodoru.

Zachodzi jednak zasadnicze pytanie, dlaczego wydajność wnikania wodoru tak silnie

wzrasta w trakcie katodowej polaryzacji żelaza w warunkach wysokiego pH przy jego powierzchni. We wcześniejszych pracach na ten temat [119,121,122], zjawisko silnej aktywacji powierzchni żelaza dla wnikania wodoru było tłumaczone między innymi dezintegracją przypowierzchniowych warstw metalu, prowadzącą do wzrostu rzeczywistej powierzchni elektrody. Ponieważ szybkość przenikania w stanie ustalonym jest proporcjonalna do kwadratowego pierwiastka z gęstości prądu katodowego [11,119,134], efektywność procesu wnikania powinna być odwrotnie proporcjonalna do tego pierwiastka. Tak więc na przykład, jeśli szybkość przenikania wzrosła około 80 razy (Rys. 30), to rzeczywista powierzchnia elektrody powinna wzrosnąć około 6400 razy, a więc bardzo silnie. Z drugiej jednak strony, w warunkach polaryzacji galwanostatycznej, wzrost rzeczywistej powierzchni elektrody oznacza spadek rzeczywistej gęstości prądu katodowego. To z kolei, stosownie do podstawowej zależności szybkości reakcji elektrochemicznej od potencjału (równanie Butlera-Volmera), powinno skutkować zmniejszeniem bezwzględnej wartości nadpotencjału reakcji wydzielania wodoru, a więc i polaryzacji elektrody ( $|E_c - E_{corr}|$ ). Tymczasem, obserwowanemu wzrostowi szybkości przenikania (wnikania) wodoru odpowiadał wzrost nadpotencjału (polaryzacji) - czyli bardziej ujemny potencjał wydzielania wodoru (Rys. 30). Dlatego silnego wzrostu efektywności wnikania wodoru nie można uzasadnić ewentualnym rozwinięciem powierzchni katody.

W tym miejscu warto zwrócić uwagę na dwa aspekty reakcji wydzielania wodoru i jego wnikania do wnętrza metalu. Po pierwsze powszechnie przyjmuje się, że proces wnikania jest w stanie quasi-równowagi (równanie (73)). Po drugie, mimo że tylko niewielka część wytworzonych atomów wodoru na powierzchni metalu wnika efektywnie do jego wnętrza, to proces ten w istocie konkuruje z wydzielaniem wodoru na zewnątrz, ściślej ze stadiem desorpcji atomów wodoru. Ponieważ w warunkach polaryzacji galwanostatycznej, rozładowanie cząsteczek wody jest wymuszone za pomocą zewnętrznego źródła prądu, jakiegokolwiek utrudnienie desorpcji atomów wodoru, które w jakimś stopniu jest odzwierciedlone przez wzrost nachylenia Tafela (Rys. 36), oznacza wzrost stopnia pokrycia powierzchni atomami wodoru i jest korzystne dla procesu wnikania.

To powyższe, intuicyjne rozumowanie można zilustrować ilościowo odwołując się do liczbowych wartości wydajności wnikania odnoszących się do danych na Rys. 29. W początkowym okresie polaryzacji wydajność wnikania wynosi około 0.0002. Oznacza to, że na 10000 wytworzonych atomów wodoru, tylko dwa z nich skutecznie wnikają do metalu, a 9998 atomów desorbują na zewnątrz. Po dłuższym czasie polaryzacji, w wyniku utrudnionej desorpcji, desorbują 9840 atomów wodoru. Jest to raczej spadek niewielki, wręcz pomijalny.

Jednocześnie atomy wodoru, które nie zdesorbowały, musiały zasilić strumień atomów wodoru wnikających do metalu. Strumień ten wzrósł 80 razy, zwiększając wydajność wnikania do wartości 0.016.

Obserwowane w tej pracy zmiany szybkości przenikania (Rys. 30a) i potencjału wydzielania wodoru (Rys. 30b) w trakcie długotrwałej polaryzacji są bardzo podobne do obserwowanych wcześniej zmian dla nieruchomych membran żelaznych polaryzowanych katodowo w roztworze alkalicznym 0.1 M NaOH [119,120,122]. Świadczy to o tym, że wysokie pH przy powierzchni katody odgrywa główną rolę w modyfikacji jej powierzchni skutkującej wzrostem intensywności wnikania wodoru, natomiast obecność jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w roztworze raczej nie wpływa na ten proces.



## 8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

W celu zbadania wpływu długotrwałej polaryzacji katodowej żelaza na przebieg reakcji wydzielania wodoru oraz jego wnikanie do metalu, przeprowadzono pomiary szybkości przenikania wodoru przez membrany żelazne oraz pomiary krzywych polaryzacji w warunkach pracy wirującej elektrody dyskowej. Do szczegółowej analizy doświadczalnych krzywych polaryzacji zaproponowano matematyczny model procesów transportu i reakcji w granicznej warstwie dyfuzyjnej i na powierzchni katody żelaznej. W wyniku analizy otrzymano parametry kinetyczne reakcji wydzielania wodoru na katodowo zmodyfikowanej powierzchni żelaza i porównano je z efektywnością procesu wnikania wodoru do metalu. Na tej podstawie można sformułować następujące wnioski odnośnie przebiegu tych dwóch, wzajemnie powiązanych procesów:

1. Reakcja wydzielania wodoru na żelazie, z umiarkowanie kwaśnego roztworu (0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH = 2.6), w zakresie gęstości prądów poniżej granicznej gęstości prądu redukcji jonów H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (niskie pH przy powierzchni elektrody), biegnie według mechanizmu sprzężone rozładowanie-desorpcja chemiczna, natomiast powyżej granicznej gęstości prądu przypuszczalnie według mechanizmu rozładowanie-równoległa desorpcja chemiczna i elektrochemiczna.
2. Długotrwała polaryzacja katodowa żelaza w umiarkowanie kwaśnym roztworze (0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH = 2.6), prądem o gęstości większej niż graniczna gęstość prądu redukcji jonów H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (wysokie pH przy powierzchni elektrody), wywołuje głębokie zmiany (modyfikację) powierzchni metalu.
3. Katodowa modyfikacja powierzchni silnie wpływa na kinetykę wydzielania oraz wnikania wodoru do żelaza. W warunkach galwanostatycznej polaryzacji katodowej wzrasta efektywność wnikania wodoru oraz obniża się potencjał wydzielania wodoru.
4. Ponieważ wcześniej powyższe efekty obserwowano w roztworze alkalicznym (0.1 M NaOH), więc ich źródłem jest wysokie pH przy powierzchni katody w połączeniu z wydzielającym się wodorem.
5. Zmiany efektywności wnikania dobrze korelują ze zmianami rzeczywistego nachylenia Tafela. Większym (bardziej ujemnym) wartościom nachylenia Tafela odpowiada bardziej intensywne wnikanie wodoru.

6. Nadzwyczaj silny wzrost efektywności wnikania wodoru można wyjaśnić wzrostem pokrycia powierzchni żelaza zaadsorbowanym wodorem, spowodowanym zwiększeniem oporów desorpcji atomów wodoru.

## Spis symboli

### Symbole greckie

- $\alpha$  katodowy współczynnik przejścia
- $\Gamma$  funkcja gamma
- $\Gamma_A$  molowe stężenie powierzchniowe substancji A
- $\gamma$  wykładnik w potęgowej zależności  $i_p = |i_c|^\gamma$
- $\delta_0$  grubość granicznej warstwy hydrodynamicznej
- $\delta_N$  grubość warstwy dyfuzyjnej Nernsta (granicznej warstwy dyfuzyjnej)
- $\zeta$  bezwymiarowa współrzędna cylindryczna aksjalna (osiowa)
- $\eta$  nadpotencjał reakcji elektrochemicznej,  $\eta = E - E_0$
- $\theta$  stopień pokrycia powierzchni
- $\theta_A$  stopień pokrycia powierzchni substancją A
- $\theta_H$  stopień pokrycia powierzchni atomowym wodorem
- $\theta_M$  graniczny stopień pokrycia żelaza wodorem atomowym, powyżej którego pojawia się druga, słabiej związana z powierzchnią forma adsorbatu wodorowego
- $\lambda, \lambda_i$  parametr zdefiniowany równaniem  $\lambda = \frac{\delta_N}{FD_{H_3O^+}}$
- $\nu$  lepkość kinematyczna ( $m^2/s$ )
- $\nu_{st}$  liczba stechiometryczna
- $\xi$  odległość strefy rekombinacji (SR) od powierzchni dysku
- $\pi$  liczba pi
- $\rho$  gęstość właściwa ( $kg/m^3$ )
- $\sigma$  błąd standardowy regresji
- $\varphi$  współrzędna cylindryczna tangencjalna (kątowna)
- $\phi$  potencjał elektryczny w danym punkcie przestrzeni (V)
- $\Delta\phi$  różnica potencjału Galvaniego pomiędzy jedną i drugą stroną warstwy podwójnej
- $\omega$  prędkość kątowna (rad/s)

## Symbole łacińskie

$A$	czynnik częstości w równaniu Arrheniusa
$A_g$	geometryczne pole powierzchni elektrody
$A_r$	rzeczywiste pole powierzchni elektrody
$B$	zmodyfikowany czynnik częstości dla reakcji elektrochemicznej
$B_a$	zmodyfikowany czynnik częstości dla reakcji anodowej
$B_k$	zmodyfikowany czynnik częstości dla reakcji katodowej
$b$	nachylenie Tafela, $b = dE/d \log i $ (V/dec)
$b_h$	nachylenie Tafela reakcji redukcji jonów $H_3O^+$
$b_w$	nachylenie Tafela reakcji redukcji $H_2O$
$b^*$	parametr pokrewny nachyleniu Tafela, $b^* = d \ln i /dE$
$b_{an}^*$	parametr $b^*$ dla reakcji roztwarzania żelaza
$b_h^*$	parametr $b^*$ dla reakcji redukcji jonów $H_3O^+$
$b_{ox}^*$	parametr $b^*$ dla reakcji redukcji tlenu
$b_w^*$	parametr $b^*$ dla reakcji redukcji $H_2O$
$C$	stężenie molowe ( $mol/dm^3$ , $mol/m^3$ )
$C_A$	stężenie molowe substancji A ( $mmol/dm^3$ , $mol/dm^3$ , $mol/m^3$ )
$C_{A,\infty}$	stężenie molowe substancji A w nieskończonej odległości od elektrody
$C_{A,s}$	stężenie molowe substancji A bezpośrednio przy powierzchni elektrody
$C_H$	stężenie molowe wodoru w membranie
$C_{H,0}$	stężenie molowe wodoru pod powierzchnią membrany po jej stronie wejściowej
$C_{H,L}$	stężenie molowe wodoru pod powierzchnią membrany po jej stronie wyjściowej
$C_{H_2}$	stężenie $H_2$ w roztworze
$C_{H_3O^+}$	stężenie jonów $H_3O^+$ w roztworze
$C_{H_3O^+,\infty}$	stężenie jonów $H_3O^+$ w głębi roztworu
$C_{H_3O^+,s}$	stężenie jonów $H_3O^+$ bezpośrednio przy powierzchni elektrody
$C_{O_2,s}$	stężenie tlenu bezpośrednio przy powierzchni elektrody
$C_{OH^-}$	stężenie jonów $OH^-$ w roztworze
$C_{OH^-,s}$	stężenie jonów $OH^-$ bezpośrednio przy powierzchni elektrody
$CPE_i$	element stałofazowy w zastępczym obwodzie elektrycznym

$C_w$	stężenie molowe wody
$d$	średnica
$D$	współczynnik dyfuzji ( $m^2/s$ )
$D_A$	współczynnik dyfuzji substancji A w danym ośrodku ( $m^2/s$ )
$D_H$	współczynnik dyfuzji wodoru w danym metalu
$D_{H_2}$	współczynnik dyfuzji cząsteczek $H_2$ w wodzie
$D_{H_2O}$	współczynnik dyfuzji cząsteczek $H_2O$ w wodzie
$D_{H_3O^+}$	współczynnik dyfuzji jonów $H_3O^+$ w wodzie (faktycznie chodzi o efektywny współczynnik dyfuzji jonów $H^+$ w wodzie)
$D_{OH^-}$	współczynnik dyfuzji jonów $OH^-$ w wodzie
$E$	potencjał elektryczny elektrody
$E^\ominus$	standardowy potencjał elektrodowy
$E_0$	potencjał równowagowy danej reakcji elektrochemicznej
$E_a$	energia aktywacji danej reakcji lub procesu
$E_c$	potencjał wejściowej dla wodoru strony membrany polaryzowanej katodowo
$E_{corr}$	potencjał korozyjny
$F$	stała Faradaya (96485.31 C/mol)
$F(\zeta)$	funkcja opisująca radialną prędkość płynu w pobliżu wirującego dysku
$f_1$	współczynniki przy $\zeta^4$ w rozwinięciu funkcji $F(\zeta)$ względem potęg $\zeta$
$f$	bezwymiarowy parametr charakteryzujący odchylenie rzeczywistej izotermy adsorpcji od izotermy Langmuira
$G(\zeta)$	funkcja opisująca kątową prędkość płynu w pobliżu wirującego dysku
$\Delta^\ddagger G$	standardowa entalpia swobodna aktywacji
$\Delta^\ddagger G_a$	standardowa entalpia swobodna aktywacji reakcji anodowej
$\Delta^\ddagger G_k$	standardowa entalpia swobodna aktywacji reakcji katodowej
$\Delta G_0^\ominus$	standardowa entalpia swobodna adsorpcji przy zerowym pokryciu powierzchni
$\Delta G_\theta^\ominus$	standardowa entalpia swobodna adsorpcji zależna od stopnia pokrycia powierzchni
$H(\zeta)$	funkcja opisująca osiową prędkość płynu w pobliżu wirującego dysku
$\Delta H_{dys}$	entalpia dysocjacji wiązania w cząsteczce
$\Delta H_{ads}$	entalpia adsorpcji danej substancji na danej powierzchni
$I_c$	natężenie prądu katodowego

$i$	liczba naturalna numerująca elementy danego zbioru zmiennych lub parametrów
$i$	gęstość prądu elektrycznego ( $A/m^2$ )
$i_0$	gęstość prądu wymiany danej reakcji elektrochemicznej
$i_{an}$	gęstość prądu roztwarzania żelaza
$i_c$	gęstość prądu katodowego
$i_{c,g}$	geometryczna gęstość prądu katodowego
$i_{c,r}$	rzeczywista gęstość prądu katodowego
$i_g$	geometryczna gęstość prądu (odniesiona do geometrycznego pola powierzchni elektrody)
$i_h$	gęstość prądu redukcji jonów $H_3O^+$
$i_{h,L}$	graniczna gęstość prądu reakcji redukcji jonów $H_3O^+$
$i_{ox}$	gęstość prądu redukcji tlenu
$i_{ox,L}$	graniczna gęstość prądu redukcji tlenu
$i_p$	gęstość prądu utleniania wodoru desorbującego z metalu
$i_p^\infty$	gęstość prądu utleniania wodoru desorbującego z metalu w stanie ustalonym
	przenikania wodoru – odpowiada szybkości przenikania wodoru przez membranę
$i_{p,g}$	geometryczna gęstość prądu wnikania wodoru
$i_{p,r}$	rzeczywista gęstość prądu wnikania wodoru
$i_r$	rzeczywista gęstość prądu (odniesiona do rzeczywistej pracującej powierzchni elektrody)
$i_w$	gęstość prądu redukcji $H_2O$
$j$	liczba naturalna numerująca elementy danego zbioru zmiennych lub parametrów
$j$	gęstość strumienia substancji ( $mol/(s \cdot m^2)$ )
$j_A$	gęstość strumienia substancji A ( $mol/(s \cdot m^2)$ )
$j_{H_3O^+}$	gęstość strumienia jonów $H_3O^+$
$j_{O_2}$	gęstość strumienia cząsteczek $O_2$
$j_{OH^-}$	gęstość strumienia jonów $OH^-$
$K_w$	iloczyn jonowy wody
$k$	stała szybkości reakcji
$k_a$	chemiczna stała szybkości reakcji anodowej
$k_{an}$	chemiczna stała szybkości roztwarzania żelaza
$k_d$	stała szybkości reakcji dysocjacji wody ( $4.6 \cdot 10^{-10} m^3/(mol \cdot s)$ w $25^\circ C$ )

$k_{el,a}$	elektrochemiczna stała szybkości reakcji anodowej
$k_{el,k}$	elektrochemiczna stała szybkości reakcji katodowej
$k_h$	chemiczna stała szybkości redukcji jonów $H_3O^+$
$k_k$	chemiczna stała szybkości reakcji katodowej
$k_{ox}$	chemiczna stała szybkości redukcji tlenu
$k_r$	stała szybkości rekombinacji jonów $H_3O^+$ i $OH^-$ ( $1.4 \cdot 10^8 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ w $25^\circ\text{C}$ )
$k_w$	chemiczna stała szybkości redukcji $H_2O$
$L$	grubość membrany
$N, n$	liczba naturalna, liczebność zbioru, górna granica sumowania, górna granica iloczynu
$n$	prędkość obrotowa dysku (obr/s)
$n_i$	liczba cząsteczek substancji indeksowanej liczbą „i”, biorącej udział w pojedynczym akcie reakcji elementarnej (cząsteczkowość reakcji względem tej substancji)
$P(\zeta)$	funkcja opisująca ciśnienie w płynie w pobliżu wirującego dysku
$p$	ciśnienie
$p_{H_2}$	ciśnienie cząstkowe wodoru
pH	ujemny logarytm aktywności jonów $H_3O^+$
pH <sub>s</sub>	pH bezpośrednio przy powierzchni elektrody
pOH	ujemny logarytm aktywności jonów $OH^-$
$R$	stała gazowa ( $8.31447 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ )
$R, R_i$	opór elektryczny ( $\Omega$ )
$Re$	liczba Reynoldsa
$R_s$	opór omowy elektrolitu ( $\Omega$ )
$r$	współrzędna cylindryczna radialna (promieniowa), promień
$T$	temperatura bezwzględna (K)
$t$	czas, temperatura względna ( $^\circ\text{C}$ )
$u_A$	ruchliwość jonu A w danym ośrodku ( $\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$ )
$\vec{v}$	wektor prędkości
$v_r$	radialna (promieniowa) składowa prędkości płynu
$v_\varphi$	tangencjalna (kątowna) składowa prędkości płynu
$v_z$	aksjalna (osiowa) składowa prędkości płynu

- $v_r$  osiowa składowa prędkości płynu w nieskończonej odległości od powierzchni wirującego dysku
- $w_i$  wagi statystyczne
- $x$  współrzędna kartezjańska wzdłuż osi  $Ox$
- $Z'$  rzeczywista część impedancji elektrycznej ( $\Omega$ )
- $Z''$  urojona część impedancji elektrycznej ( $\Omega$ )
- $z$  współrzędna kartezjańska wzdłuż osi  $Oz$ ,  
współrzędna cylindryczna aksjalna (osiowa),  
liczba ładunków wymienianych w pojedynczym akcie reakcji elektrochemicznej



## Literatura

1. W. Nicholson, *Journal of Natural Philosophy*, **4**, 179 (1800).
2. J.O'M. Bockris, Watson, *J. Chim. Phys.*, **49**, 1 (1952)
3. J.O'M. Bockris, E.C. Potter, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 169 (1952)
4. J.O'M. Bockris, P.K.Subramanyan, *Electrochim. Acta*, **16**, 2169 (1971)
5. J.O'M. Bockris, A.K.N.Reddy, M. Gamboa-Aldeco "Modern electrochemistry 2A"  
second edition Fundamental of electrodictics. Kluwer Academic/Plenum Publishing, New York 2000 Vol.2A str. 1166,nn
6. S. Arrhenius, *Z. Physik. Chem.* **4**, 226 (1889)
7. I.L. Rozenfeld, O.I.Vashkov, *Zashchita Met.*, **1**, 70 (1965)
8. J.O'M. Bockris, H. Mauser, *Can. J. Chem.* **37**, 475 (1959)
9. J.O'M. Bockris, D.F.A. Koch, *J. Phys. Chem.* **64**, 1941 (1961)
10. J. Horiuti, M. Ikusima, *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)* **15**, 39 (1939)
11. J.O'M. Bockris, J. McBreen, L. Nanis, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 1025 (1965)
12. S.Y. Qian, B.E. Conway, G. Jarkiewicz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 2945 (1998)
13. S.Y. Qian, B.E. Conway, G. Jarkiewicz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2805 (1999)
14. M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3180 (2001)
15. M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, 871 (2002)
16. A.B. Kilimnik, A.L. Rotinyan, *Soviet Electrochem.*, **6**, 322 (1970)
17. A.L. Rotinyan, L.D. Levin, *Soviet Electrochem.*, **6**, 320 (1970)
18. R.P. Frankenthal, P.C. Milner, *Corrosion*, **42**, 51 (1986)
19. N. Pentland, J.O'M. Bockris, E. Sheldon, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 182 (1957)
20. C.L. Navier, *Mem. Acad. Sci. Inst. France*, **6**, 386 (1822)
21. G.G. Stokes, *Trans. Cambridge Phil. Soc.*, **8**, 287 (1845)
22. T. von Karman, *Z. angew. Math. u. Mech.* **1**, 244 (1921)
23. W.G. Cochran, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **30**, 365 (1934)
24. V.G. Levič, "Fiziko-chimičeskaja gidrodinamika" Fizmatgiz, Moskwa 1959
25. A.C. Riddiford, „Advances in electrochemistry and electrochemical engineering”, Vol. 4, Ed. P. Delahay, Interscience Publishers, New York 1966, str. 47-116
26. V.G. Levich, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **17**, 257 (1942)
27. V.G. Levich, *Zh. Fiz. Khim.*, **18**, 335 (1944)
28. W. Nernst, *Z. Physik. Chem (Leipzig)*, **47**, 52 (1904)
29. K.F. Blurton, A.C. Riddiford, *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 457 (1965)

30. S. Azim, A.C. Riddiford, *Analyt. Chem.*, **34**, 1023 (1962)
31. D.P. Gregory, A.C. Riddiford, *J. Chem. Soc.*, 3756 (1956)
32. A. Ralston, Wstęp do analizy numerycznej, wyd. polskie PWN, Warszawa 1975
33. R. Duś, F.C. Tompkins, *J.Chem.Soc.Faraday Trans. I*, **71**, 930 (1975)
34. R. Duś, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **70**, 877 (1974)
35. R. Duś, *Surface Sci.*, **52**, 440 (1975)
36. H.W. Wolley, R.B. Scot, Brickwedde F.G., *J.Res.Nat.Bur.Stand.* **41**, 379 (1948)
37. P. Laffitte, H. Brunet, *Les gaz interes, l'hydrogène, les halogènes*, Masson, Paris 1955, str. 75
38. D.O. Haywood, B.M.W. Trapnell, *Chemisorption*, Butterworth, London 1964.
39. G.C. Bond, in: *Catalysis by Metals*, Academic, London 1962
40. R. Duś, E. Nowicka, *Progress in Surface Science*, **67**, 139 (2001)
41. D.P. Smith, *Hydrogen in Metals*, Chicago University Press, 1948
42. J.O'M. Bockris, P.K. Subramanyan, *Electrochim. Acta* **16**, 2169 (1971)
43. J.O'M. Bockris, Z.S. Minevski, *Intern. J. Hydrogen Energy* **23**, 1079 (1998)
44. A.S. Porter, F.C. Tompkins, *Proc. Roy. Soc.* **A217**, 529 (1953)
45. E.A. Kurz, J.B. Hudson, *Surface Sci.* **195**, 15 (1988)
46. J.C. Cavalier, E. Horner, *Surface Sci.* **60**, 125 (1976)
47. F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, *Appl. Surface Sci.* **1**, 103 (1977)
48. G. Wedler, D. Borgman, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **78**, 67 (1974)
49. E. Nowicka, W. Lisowski, R. Duś, *Surface Sci.* **137**, L85 (1984)
50. E. Nowicka, R. Duś, *Surface Sci.* **144**, 665 (1984)
51. D.E. Jiang, E.A. Carter, *Surface Sci.* **547**, 85 (2003)
52. H. St.Claire Deville, L. Troost, *Compt. rend.* **57**, 965 (1863)
53. L. Cailletet, *Compt. rend.* **58**, 327, 1057 (1864)
54. L. Cailletet, *Compt. rend.* **66**, 847 (1868)
55. M. Bellati, S. Lussana, *Atti R. Ist.Veneto* **6** [6], 1567 (1888); **1** [7], 1173 (1890); **2**, 987 (1891); *Z. phys. Chem.* **7**, 229 (1891)
56. J.F. Cannon, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **3**, 781 (1974)
57. V.E. Antonov, I.T. Belash, E.G. Ponyatovsky, *Scripta Metal.* **16**, 203 (1982)
58. A. Sieverts, W. Krumbhaar, E. Jurisch, *Z. phys. Chem.* **77**, 591 (1911)
59. L. Luckemeyer-Hase, H. Schenck, *Arch. Eisenhüttenw.* **6**, 209 (1932)
60. T.S. Kê, *Phys. Rev.* **74**, 9 (1948)

61. P. Bastien, *Arch. Hutnictwa* **4**, 93 (1959)
62. R.M. Barrer, *Disc. Faraday Soc.* **4**, 68 (1948)
63. D.G. Kelemen, *Dissertation University Princeton N. Y. Univ. Microfilm, Publ.* **10**, 935 (1935)
64. D.E. Jiang, E.A. Carter *Phys. Rev. B* **70**, 064102 (2004)
65. C. Hoitsema, W.H.B. Roozeboom, *Z. phys. Chem.* **17**, 1 (1895)
66. M.H. Armbruster, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1043 (1943)
67. V.E. Antonov, I.T. Belash, V.F. Degtyareva, D.N. Mogilyansky, B.K. Ponomarev, V.Sh. Shekhtman, *Int. J. Hydrogen Energy* **14**, 371 (1989)
68. M. Tkacz, *J. Alloys Comp.* **330-332**, 25 (2002)
69. V.E. Antonov, K. Cornell, V.K. Fedotov, A.I. Kolesnikov, E.G. Ponyatovsky, V.I. Shiryayev, H. Wipf, *J. Alloys Comp.* **264**, 214 (1998)
70. I.A. Bagotskaya, *Žurn. Fiz. Chem.* **36**, 2667 (1962)
71. L.D. Kowba, I.A. Bagotskaya, *Žurn. Fiz. Chem.* **37**, 161 (1963)
72. A.N. Frumkin, „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering”, Vol. 3, Ed. P. Delahay, Interscience Publishers, New York 1963, str. 93
73. J.O'M. Bockris, R. Thacker, Tehnical Report No. 3, ONR Contract No. NR551 (22) NR036-028 (1959)
74. M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 619 (1964)
75. J. McBreen, M.A. Genshaw, Proc. Of Conference: Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio State University 1967, Ed. R.W. Staehle, A.J. Forty, D. van Rooyen, NACE, Houston 1969, str. 51
76. M. Temkin, V. Pyzhev, *Acta Physicochim. URSS* **12**, 327 (1940)
77. A. Frumkin, N. Aladjalova, *Acta Physicochim. URSS* **19**, 1 (1944)
78. E. Gileadi, B.E. Conway, “Modern Aspects of Electrochemistry”, Vol. 3, Eds. J.O'M. Bockris, B.E. Conway, Butterworths, Washington DC 1964, str. 347-442
79. E. Gileadi, „Electrode kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists” Wiley-VCH, New York 1993
80. A. Fick, *Pogg. Ann.* **94**, 59 (1855)
81. R.M. Barrer “Diffusion Through and in Solids”, Cambridge Univ. Press (1941)
82. J. Crank, “The Mathematics of Diffusion”, Clarendon Press, Oxford (1975)
83. H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, “Conduction of Heat in Solids”, Oxford Univ. Press (1959)
84. J McBreen, L. Nanis W. Beck, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 1218 (1966)

85. N. Boes, H. Zuchner, *J. Less-Common Metals* **49**, 223 (1976)
86. L. Nanis, T.K.G. Namboodhiri *J. Electrochem. Soc.* **119**, 691 (1972)
87. J.G. Early, *Acta Metall.* **26**, 1215 (1978)
88. T. Zakroczymski, "Wnikanie i transport wodoru w żelazie i jego stopach", IChF PAN, Warszawa (1990)
89. T. Zakroczymski, *J. Electroanal. Chem.* **475**, 82 (1999)
90. M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, *Proc. Roy. Soc.* **A270**, 90 (1962)
91. M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 619 (1964)
92. H. Tsubakino, A. Ando, K. Yamakawa, *Scripta Metall.*, **18**, 1121, (1984)
93. M. Opallo, A. Prokopowicz, *Electrochem. Commun.* **2**, 23 (2000)
94. T. Zakroczymski, J. Flis, N. Lukomski, J. Mankowski, *Acta Mater.* **49**, 1926 (2001)
95. T. Zakroczymski, E. Owczarek, *Acta Mater.* **50**, 2701 (2002)
96. E. Owczarek, T. Zakroczymski, *Acta Mater.* **48**, 3059 (2000)
97. Z. Wolarek, T. Zakroczymski, *Acta Mater.* **52**, 2637 (2004)
98. M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", Oxford : Pergamon Press ; Brussels : Cebelcor, cop. (1966)
99. Z.Q. Huang, J.L. Ord, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 24 (1985)
100. Z. Szklarska-Smialowska, T. Zakroczymski, C.-J. Fan, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2543 (1985)
101. M.E. Straumanis, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 284 (1958)
102. L.Z. Vorkapic, R.M. Drazic, *Corros. Sci.*, **19**, 643 (1979)
103. H. Bala, S. Szymura, *Corros. Sci.*, **32**, 953 (1991)
104. Ya.M. Kolotyrkin, G.M. Floriyanovich, *Z. Phys. Chem.*, **231**, 145 (1963)
105. G.M. Floriyanovich, L.A. Sokolova, Ya.M. Kolotyrkin, *Elektrokhimiya*, **3**, 1027 (1967)
106. G. Raichevski, S. Vitkova, *Zashch. Met.*, **9**, 418 (1973)
107. T.T. Ponomarenko, A.I. Isinman, L.S. Palatnik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **202**, 815 (1972)
108. B.G. Atena, H.W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1018 (1975)
109. B.G. Atena, H.W. Pickering, „Hydrogen In Metals”, Eds. I.M. Bernstein, A.W. Thompson, ASM, Ohio (1974), str. 207.
110. G. Bech-Nielsen, I.C. Reeve, V.S. Trifonova, *Commun. Dept. Chem. Bulg. Acad. Sci.*, **18**, 428 (1985)
111. Ya.M. Kolotyrkin, T.R. Agladze, *Zashch. Met.*, **4**, 721 (1968)

112. I. Przerada, K. Giza, H. Bala, *Ochrona przed Korozją (Wyd. Specjalne)*, **42**, 53 (1999)
113. M.A.V Devanathan, Z. Stachurski, W. Beck, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 886 (1963)
114. T.K.G. Namboodhiri, L. Nanis, *Acta Metall.*, **21**, 663 (1973)
115. A.J. Kumnicki, H.H. Johnson, *Met. Trans.*, **5**, 1199 (1974)
116. T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Smialowski, *Werkstoffe u. Korrosion*, **26**, 617 (1975)
117. T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Smialowski, *Werkstoffe u. Korrosion*, **27**, 625 (1976)
118. E.G. Daft, K. Bohnenkamp, H.J. Engell, *Corros. Sci.*, **19**, 591 (1979)
119. T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 2548 (1985)
120. T. Zakroczymski, *Scripta Metall.* **19**, 521 (1985)
121. T. Zakroczymski, V. Kleshnya, J. Flis, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1142 (1998)
122. T. Zakroczymski, J. Flis, *Electrochim. Acta.* **41**, 1245 (1996)
123. J. Flis, T. Zakroczymski, V. Kleshnya, T. Kobiela, R. Duś, *Electrochim. Acta*, **44**, 3989 (1999)
124. T. Zakroczymski, N. Lukomski, J. Flis, *Corros. Sci.*, **37**, 811 (1995)
125. M. Smialowski, w: R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. McCright, J.E. Slater (Eds.), "Proceedings of the Conference on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", NACE, Houston (1977), str.405
126. J.K. Wu, *Int. J. Hydrogen Energy* **17**, 917 (1992)
127. M. Zamanzadeh, A. Allam, H.W. Pickering, G.K. Hubler, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1688 (1980)
128. J.B. Czermiński, A. Iwasiewicz, Z. Paszek, A. Sikorski, „Metody statystyczne dla chemików”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (1992), str. 137
129. S. Zim, A.C. Riddiford, *Anal. Chem.* **34**, 1023 (1962)
130. W. Beck, J.O'M. Bockris, J. McBreen, L. Nanis, *Proc. Roy. Soc. A* **290**, 220 (1966)
131. J.L. Dillard, S. Talbot-Besnard, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)*, Ser. **C 269**, 1173 (1969)
132. W. Raczynski, S. Talbot-Besnard, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)*, Ser. **C 269**, 1253 (1969)
133. N.R. Quick, H.H. Johnson, *Acta Metall.* **26**, 903 (1978)
134. T. Zakroczymski, N. Łukomski, J. Flis, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3578 (1993)



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.385/06**



8000000077510