

## Лекція

### Тема лекції “Одержання водню електролізом води”

**Мета лекції:** познайомити студентів із методом одержання водню та кисню, що базується на електролізі води.

#### План лекції

1. Електроліз води в лужних і кислотних електролітах.
2. Перенапруга. Рівняння Тафеля.

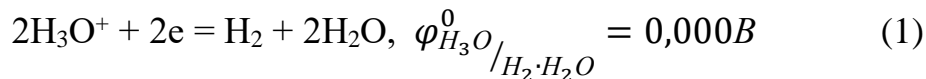
#### Зміст лекції

##### 1. Електроліз води в лужних і кислотних електролітах

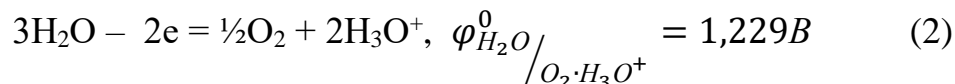
При електролізі води використовують кислотні або лужні електроліти. На катоді електролізера здійснюється електрохімічне відновлення води з виділення водню, а на аноді – окиснення води з виділенням кисню.

У кислих електролітах на основі сульфатної або хлоридної кислоти проходять такі електрохімічні реакції:

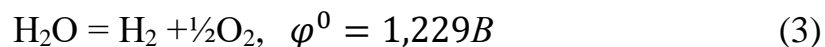
на катоді:



на аноді:

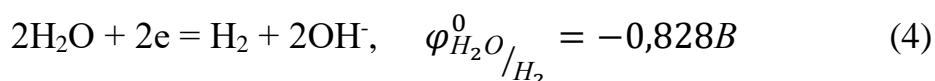


сумарна реакція процесу:

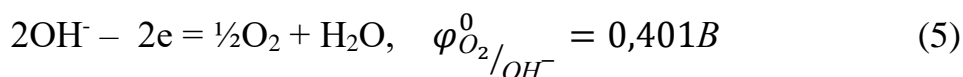


У лужних електролітах на основі КОН або NaOH відбуваються наступні електрохімічні реакції:

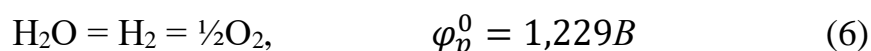
на катоді:



на аноді:



сумарна реакція:



Рівноважний потенціал реакції виділення водню з кислих розчинів



а також з лужних розчинів (4):



розраховується за рівнянням:

$$\varphi_p^k = 0,000 + \left(2,303 \frac{RT}{F}\right) \lg a_{\text{H}^+} = \left(2,303 \frac{RT}{F}\right) p_{\text{H}_2} - \left(2,303 \frac{RT}{F}\right) \lg p_{\text{H}_2} \quad (9)$$

Рівноважний потенціал виділення кисню в кислому і лужному середовищах при 25 °С для реакцій:



розраховується за рівнянням:

$$\varphi_p^a = 1,299 - \left(2,303 \frac{RT}{F}\right) \text{pH} - \left(2,303 \frac{RT}{4F}\right) \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (12),$$

Коли  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ,  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 0,1\text{МПа}$ .

Експериментально підтверджено, що при зміні співвідношення  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$  від 1 до 0,1 або від 1 до 100 значення  $\varphi_p$  змінюється на величину 0,126 В.

Напруга розкладу води (при 25 °С  $\varphi_p^0 = 1,229\text{В}$ ) залежить від температури і розраховується за рівнянням:

$$\varphi_p^T = - \left( - \frac{\Delta G_{298}^0}{2F} \right) = \left( \frac{237,36}{2 \cdot 96,5} \right) = \frac{Q}{0,239zF} + T (d\varphi^0/dt) = 1,229\text{В} \quad (13),$$

де  $\Delta G^0$  – зміна вільної енергії Гіббса за температури 298К, рівна 237,36 кДж/моль;  $Q$  – тепловий ефект реакції, рівний 285,838 кДж/моль за температури 25°С;  $d\varphi^0/dt$  - температурний коефіцієнт, рівний -0,00085 В/град;  $z$  - число електронів, що приймає участь у реакції;  $F$  – число Фарадея;  $T$  – температура, К.

Використовуючи значення потенціалів водневого і кисневого електродів, визначаємо теоретичне значення напруги розкладу води:

$$\varphi_p^T = \varphi_p^a - \varphi_p^c = 1,299 + \left(2,303 \frac{RT}{2F}\right) \lg p_{\text{H}_2} + \left(2,303 \frac{RT}{4F}\right) \lg p_{\text{O}_2} \quad (14)$$

Аналіз рівняння (14) дозволяє зробити висновок, що напруга розкладу води

залежить тільки від температури електролізу, парціальних тисків водню ( $p_{H_2}$ ) та кисню ( $p_{O_2}$ ) і не залежить від рН електроліту. Із підвищенням температури потенціал водневого електроду зменшується.

### Перенапряга. Рівняння Тафеля

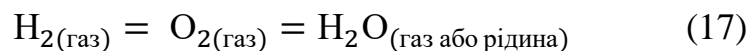
Напряга виділення водню і кисню в електрохімічній системі катод-електроліт-анод визначається за рівнянням:

$$\varphi_{\varepsilon} = \varphi^0 - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + \frac{RT}{2\beta F} \ln \frac{p_{O_2}}{p_{H_2O}} \quad (15)$$

де  $\alpha$  і  $\beta$  – коефіцієнти перенесення, рівні 0,5 ( $\alpha + \beta = 1$ ),

$$\varphi^0 = \frac{RT}{2\alpha F} \ln K = 1,229V \quad (16),$$

де  $K$  – константа рівноваги реакції:



Чим вищий тиск водню, тим більш висока напряга на електродах необхідна для здійснення реакції виділення водню. Відхилення потенціалу від рівноважного значення називається перенапрягою. Значення перенапряги виділення водню і кисню (мВ) на різних матеріалах при малих значеннях густини струму приведені в таблиці 1. Із приведених даних бачимо, що перенапряга виділення водню на металах залежить від їх природи і для металів платинової групи має найменше значення.

При нанесенні на поверхню залізного електроду нікелевого покриття, що містить сірку, перенапряга виділення водню ( $\eta_{H_2}$ ) і кисню ( $\eta_{O_2}$ ) зменшується відповідно до 60 та 260 мВ. Перенапряга виділення водню залежить також від рельєфу (шерехатості) поверхні електроду. Для зменшення перенапряги виділення кисню анод виготовляють з титану і нашаровують оксид рутенію (в таблиці 1 цей анод позначений Ti-Ru).

Залежність  $\eta_{H_2}$  від логарифму густини струму і визначається рівнянням Тафеля:

$$\eta_{H_2} = a + b \ln i \quad (18),$$

де  $i$  – густина поляризуючого струму;  $a$  і  $b$  – постійні Тафеля. Постійні рівняння (18) можна розрахувати за формулами:

$$a = -\frac{RT}{\alpha zF} \ln i + \frac{RT}{\alpha F} \ln H^+ = \left(2.303 \frac{RT}{\alpha zF}\right) \lg i_0 + \left(2.303 \frac{RT}{\alpha F}\right) \text{pH} \quad (19)$$

$$b = \frac{RT}{\beta zF} \quad (20),$$

де  $i_0$  – струм обміну реакції виділення водню;  $a$  і  $b$  – постійні.

Таблиця 1

Значення перенапруги виділення водню та кисню (мВ) при

$j = 10^{-3} \text{ А/см}^2$  для різних металів і матеріалів (температура 25 °С)

Матеріал електроду	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Матеріал електроду	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Pt	0—40	250	Cu	230	250
Pd	0,2	430	Bi	400	—
Ir	2	75	Nb	400	—
Rh	30	70	Re	410	—
Au	20—620	530	Cd	480—800	430
Pt <sub>(гладка, лист)</sub>	48	450	Sn	530—750	—
Ni + S(Fe)	60	260	Sb	600	—
Co	67	130	Pb	640	310
Fe	80—700	250	Co	650	—
Mo	120	—	Al	700	—
Ag	150	410	Zn	700	—
Au	150	—	Cr	800	—
Ta	160	—	Ga	900	—
Fe (Ст-3)	190	250	Ti	970	—
W	122	—	In (1,0 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1350	—
Ti-Ru	50— 100* <sup>1</sup>	80	Tl (0,8 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1450	—
Ti-Ru	—	112	Hg (0,1 М HCl)	100	—
Графіт	290	520	Hg (0,05М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1160	—
Ni (гальв.)	110	320	Hg (0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1400	—
Ni (легув.)	270	60	Pb(0,01—8М HCl)	1160	310
Ni (лист)	620	80	Pb(0,5М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1500	—

Постійна  $b$  слабо залежить від природи металу і змінюється в межах від 0,03 до 0,15. Величина  $a$  сильно залежить від природи металу і змінюється при виділенні водню в широкому інтервалі потенціалів від 0,005 до 1,50 В. Приведені в таблиці 2 значення постійних  $a$  і  $b$  відповідають перенапрузі на металічних електродах при густині струму  $i = 1,0 \text{ А/см}^2$ .

Таблиця 2

Значення постійних  $a$  і  $b$  відповідають перенапрузі на металічних електродах при густині струму  $i = 1,0 \text{ А/см}^2$

Метал електроду	Pt	Pd	Au	Cu	Zn	Pb
a	0.1	0.24	0.4	0.87	1.24	1.54
b	0.03	0.03	0.12	0.12	0.12	0.11

Спочатку постійну  $a$  в рівнянні Тафеля (18) називали перенапругою виділення водню і її визначили при  $j = 1,0 \text{ А/см}^2$ . Пізніше перенапругу реакції ( $\eta_{H_2}$ ) на електроді при густині струму  $j = 10^{-3} \text{ А/см}^2$  стали називати різницю потенціалів між поляризованим і рівноважним потенціалами (обидва по відношенню до електроду порівняння). Однак значення перенапруги виділення водню, а також кисню, визначені при низькій густині струму, не завжди відтворюються, тому перенапругу цієї реакції продовжують визначити при густині струму  $j = 1,0 \text{ А/см}^2$ .

Зазвичай при електролізі води напруга на струмопідводах електролізера за температури  $< 100^\circ\text{C}$  становить 2,2-2,4 В. Теоретичне значення рівноважної напруги в системі  $\text{H}_2|\text{електроліт}|\text{O}_2$  можна розрахувати за рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$\varphi_T^0 = 1,229 - 0,00085(T - 298) \quad (21)$$

Розрахунки виявили, що значення  $\varphi_T^0$  для температур 323 К (50 °C); 353 К

(80 °C); 373 K (100 °C); 423 K (150 °C); 473 K (200 °C) відповідно рівні 1,2077; 1,1823; 1,1653; 1,1228; 1,0803 В. Отож із підвищенням температури рівноважна напруга системи зменшується.

Це обумовлено тим, що величина  $\Delta S$  у рівнянні Гіббса-Гельмгольца для розкладу води позитивна:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (22)$$

Із зростанням температури значення  $\Delta G$  стає більш від'ємним і рівновага реакції (4) або (7) зміщується в напрямку утворення водню і кисню.

У даний час виділяють низькотемпературний електроліз води в лужних електролітах – до 373К; середньотемпературний – від 373 до 423К та високотемпературний – вище 473 К.

Із підвищенням температури процесу напруга на струмовідводах електролізера (при  $j=\text{const}$ ) суттєво знижується. Причому, чим нижча густина струму, тим менша напруга встановлюється на електролізері і, як наслідок, витрачається менша кількість електроенергії на одиницю продукції (водню і кисню).

Електролізери, що використовуються для дисоціації води, за конструкцією електродів і способом підключення до джерела електричної енергії бувають біполярними та монополярними. У монополярних електролізерах кожний електрод працює окремо як катод або анод. До джерела електричної енергії вони під'єднується паралельно. У біполярних електролізерах напруга підводиться до крайніх електродів – катоду та аноду, а електричний контакт із електродами розміщеними між ними забезпечується через електроліт. Сторона, повернута до катоду, стає анодом, до аноду – катодом. Гази, що виділяються на електродах розділяються тільки діафрагмою, тому такі електролізери називаються діафрагменними.

Сучасні електролізери функціонують під тиском виділених газів, який близький до атмосферного, а також під високим тиском, що досягає 1,0 -4,0 Мпа (10-40атм). Продуктивність промислових електролізерів щодо водню може становити 300-500 м<sup>3</sup>/год.

Кількість водню, одержана електролізом води і пари, складає тільки ~ 3%

від загальної кількості водню, що виробляється з використанням інших методів. Основну кількість водню (80%) отримують із вуглеводневої сировини – парофазною конверсією і термохімічним розкладом природного газу.

Виробництво водню в світі в першому десятилітті XXI століття досягло  $2 \cdot 10^9$  тон. Водень використовують у виробництві аміаку, метанолу, синтетичного палива, гідрогенізованих жирів та інших хімічних сполук. Приблизно 50% одержаного водню витрачається при синтезі аміаку, а 30% у виробництві нітратної кислоти.

При взаємодії водню з киснем на одиницю маси виділяється в 3,5 рази більше теплової енергії, ніж при згоранні органічного палива (природного газу, нафти, вугілля).

Науковці вважають, що в третьому десятиріччі XXI ст. до 20% одержаного водню буде використовуватися як енергетичне паливо в системах із автономним енергозабезпеченням.

### **Висновки**

При електролізі води використовують кислотні або лужні електроліти. На катоді електролізера здійснюється електрохімічне відновлення води з виділення водню, а на аноді – окиснення води з виділенням кисню.

Експериментально підтверджено, що при зміні співвідношення  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$  від 1 до 0,1 або від 1 до 100 значення  $\varphi_3$  змінюється на величину 0,126 В.

Напруга розкладу води залежить тільки від температури електролізу, парціальних тисків водню ( $p_{\text{H}_2}$ ) та кисню ( $p_{\text{O}_2}$ ) і не залежить від рН електроліту. Із підвищенням температури потенціал водневого електроду зменшується.

### **Рекомендована література**

1. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 200с.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. – К.: Наук. Думка, 2006, - 760с.

## **Контрольні питання**

1. Що таке електродна поляризація?
2. Яку перенапругу називають дифузійною, електрохімічною та реакційною?
3. На які групи можна розділити процеси, які протікають при електролізі?
4. Чому при електролізі води використовують лужні або кислотні електроліти ?
5. Що таке воднева перенапруга?
6. Чому електроліз води ведуть у паровій фазі ?