
Miloš Baljozović

Uticaj ultrazvuka na ponašanje bakarne elektrode pri elektrohemijском dobijanju vodonika i kiseonika

Jedan od načina dobijanja vodonika jeste i elektrohemijском методом. U radu je ispitivan uticaj ultrazvuka na elektrohemijsko izdvajanje vodonika iz kiselih rastvora korišćenjem različitih aparatura i koncentracija kiseline. Korišćeno je sedam koncentracija azotne kiseline u rasponu od $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L do 0.1 mol/L, svaka pet puta veća od prethodne. Snimljene su I-E krive za sve korišćene aparature i date koncentracije kiseline u tihih uslovima, kao i pri dejstvu ultrazvuka. Rađena je i anodna polarizacija bakarne elektrode da bi se ispitalo njen ponašanje kao anode. Rezultati su pokazali da ultrazvuk ima višestruko dejstvo na elektrodne procese, koje zavisi od uslova u sistemu. Nađeno je da ultrazvuk izaziva promene u polarizaciji elektrode u odnosu na tihe uslove, menja tok I-E krivih, vodi ka većim ili nižim strujama elektrolize, menja ravnotežne potencijale radne elektrode, izaziva oscilacije u sistemu i različito deluje na elektrohemijске ćelije u zavisnosti od njihovog uzajamnog položaja.

Uvod

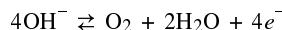
Elektrohemijsko dobijanje vodonika elektrolizom vodenih rastvora je jedan od najvažnijih industrijskih elektrohemijskih procesa i zato je dobro proučeno i teorijski objašnjeno. Vodonik se koristi u metalurgiji za proizvodnju ruda i za lemljenje, u naftnoj industriji, u proizvodnji fosilnih goriva, kao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

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

1. $\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{H}_{\text{ads}}$ (reakcija Folmera)
2. $2\text{H}_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (reakcija Tafela)
3. $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ (reakcija Hejrovskog)

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

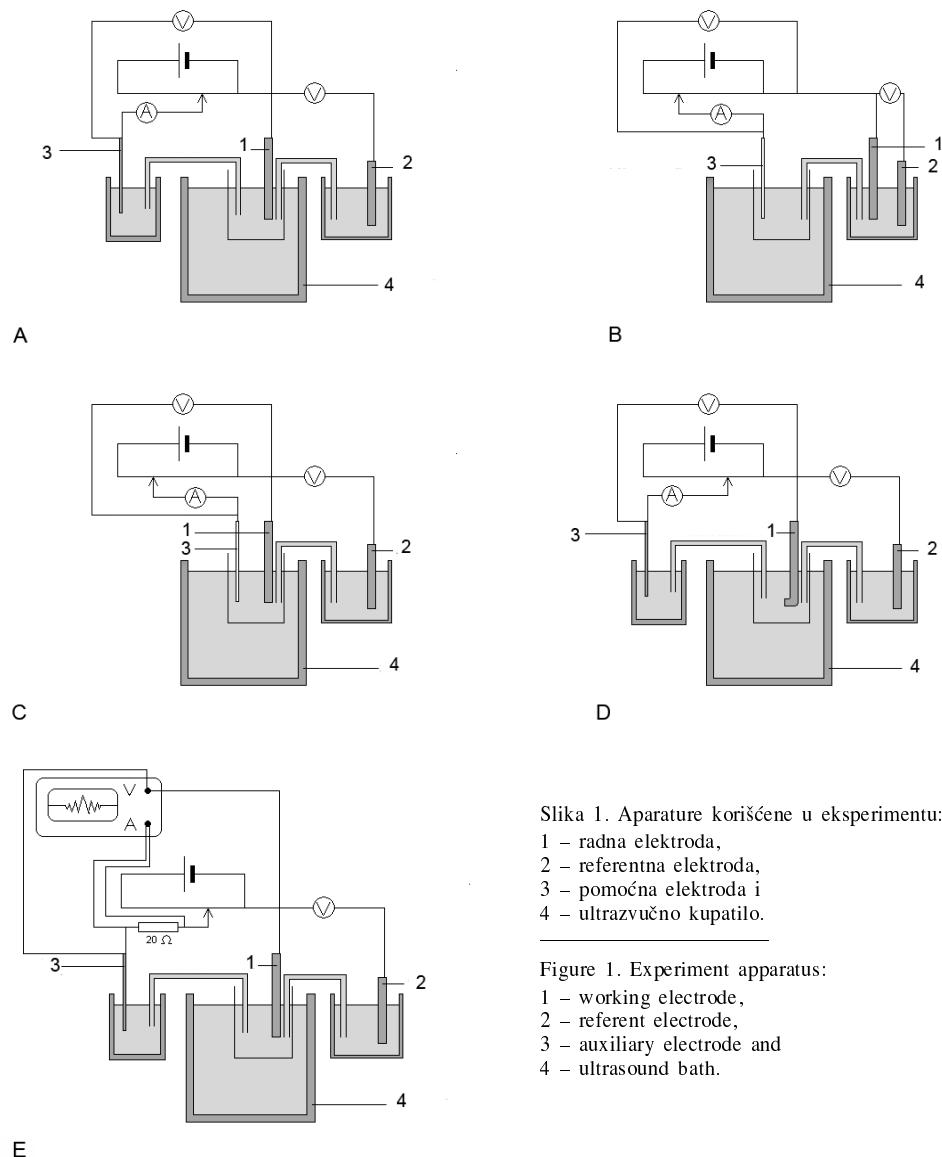
Istovremeno se na anodi odvija znatno sporiji proces izdvajanja kiseonika koji se može prikazati jednačinom:



Ultrazvuk koji se koristi u hemiji ima frekvenciju od 20 do 100 kHz. Zbog velike talasne dužine on ne deluje direktno na molekule već izaziva kavitacije – male i izrazito nestabilne šupljine u tečnosti. Uslov za formiranje kavitacije je prisustvo primesa u tečnosti. Kavitacije koje se formiraju pod dejstvom ultrazvuka rastu do kritične veličine koja zavisi od frekvencije primjenjenog ultrazvuka (za 20 kHz kritični radius je 170 μm), a zatim naglo implodiraju doveći lokalno do ekstremnih vrednosti pritiska (nekoliko stotina atmosfera) i temperature (oko 5500°C za gas u kavitaciji i 2100°C za tečnost oko kavitacije). Pod ovim uslovima dolazi do brojnih reakcija, pa oblast oko implodirane kavitacije predstavlja malo, ali hemijski vrlo uzburkano područje. Od formiranja kavitacije pa do njene implozije prolazi oko 0.5 ms, pa su brzine zagrevanja i hlađenja oko milion stepeni u sekundi. U slučaju da je kavacijacija formirana na površini čvrste faze uronjene u

Miloš Baljozović (1989), Leskovac, Strahinjića
Bana 2/7, učenik 3. razreda Gimnazije u Leskovcu

MENTOR: Igor Pašti, diplomirani fizikohemičar,
saradnik na programu hemije ISP



Slika 1. Aparature korišćene u eksperimentu:

- 1 – radna elektroda,
- 2 – referentna elektroda,
- 3 – pomoćna elektroda i
- 4 – ultrazvučno kupatilo.

Figure 1. Experiment apparatus:

- 1 – working electrode,
- 2 – referent electrode,
- 3 – auxiliary electrode and
- 4 – ultrasound bath.

tečnost implozija kavitacije nije simetrična. Metodom fleš-fotomikrografije visoke brzine nađeno je da u ovom slučaju dolazi do formiranja mlaza tečnosti (eng. *hammer-jet*) usmerenog ka površini čvrste faze koji se kreće brzinom od oko 400 km/h, a kao krajnji rezultat ponovo imamo lokalno zagrevanje i visoke vrednosti pritiska. Na opisan način ultrazvuk uklanja pasivizirane slojeve na inertnim materijalima i tako omogućava veću površinu na kojoj se dešava reakcija (Suslick 1989). Takođe, poznato je da primena

ultrazvuka u elektrohemimskim sistemima značajno utiče na procese koji se odigravaju unutar sistema: povećava pokretljivost prisutnih vrsta i ubrzava transport mase (Holt *et al.* 2001), menja koncentracione gradiente, kontinualno aktivira površinu, čisti površinu elektrode i utiče na desorpциju nastalih reakcionih proizvoda, sonohemijski generiše reakcione vrste koje dalje reaguju elektrohemimski (Iordache *et al.* 2004), a utvrđeno je da utiče i na brzinu samog elementarnog procesa prenosa nanelektrisanja

kroz površinu elektrode u određenim tipovima sistema (Kobayashi *et al.* 2000; Kobayashi *et al.* 2001). Nedavno je utvrđeno i da izaziva promene u polarizaciji elektrode u odnosu na tihe uslove (bez ultrazvuka), menja tok I-E krivih (krivih zavisnosti jačine struje od napona), dovodeći do pojave platoa pri određenim uslovima, izaziva veće struje elektrolize i menja ravnotežne potencijale radne elektrode (Dumić i Baljozović 2006).

Cilj ovog istraživanja je da se ispita uticaj ultrazvuka na ponašanje bakarne elektrode pri elektrohemiskom dobijanju vodonika i kiseonika.

Materijal i metode

Hemikalije. Korišćene hemikalije su p.a. čistoće. Rastvori azotne kiseline (MP-Hemija) koncentracija $(1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$ molL⁻¹, $(5.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$ molL⁻¹, $(1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$ molL⁻¹, $(5.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$ molL⁻¹, $(1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$ molL⁻¹, $(5.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$ molL⁻¹ i $(1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-1}$ molL⁻¹ napravljeni su u zasićenom kalijum-nitratu (Kemika).

Aparatura i pritor: izvor stalnog jednosmernog napona, voltmetri, miliampmetar, ultrazvučno kupatilo 43 kHz (Quantrex 210H L&R ULTRASON-ICS, USA), osciloskop, čaše, odmerni sudovi, 2 sona mosta, kalomelova i platinska elektroda, bakarna žica za pravljenje radne elektrode.

Tok eksperimenta. Ispitivanje uticaja ultrazvuka na elektrohemiske procese na radnoj elektrodi vršeno je snimanjem i analizom I-E krivih u tihim uslovima (bez ultrazvuka) i pod dejstvom ultrazvuka korišćenjem aparature sa slike 1. Radna elektroda bila je od bakra, kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda, a kao pomoćna elektroda korišćena je platinska žica. Izvršeno je i snimanje I-E krivih pri anodnom polarizovanju bakarne elektrode (korišćenjem aparature A – slika 1), što znači da se na njoj izdvajao kiseonik, a na platinskoj elektrodi vodonik. U toku elektrolize beležene su vrednosti napona između radne i referentne, odnosno radne i pomoćne elektrode, kao i jačina struje elektrolize. Elektrolize su ponavljane za svaku od sedam koncentracija HNO₃ po dva puta (bez i sa dejstvom ultrazvuka). U toku elektrolize u rastvor je uveden azot, da bi se stvorila inertna atmosfera i sprečila koncentraciona polarizacija elektroda. Između elektroliza, radna elektroda je čišćena, dok je geometrija eksperimenta održavana stalnom.

Nametan je i konstantni napon između radne i pomoćne elektrode, a osciloskopom su mereni napon između radne i referentne elektrode i jačina struje elektrolize, bez i sa dejstvom ultrazvuka.

Rezultati i diskusija

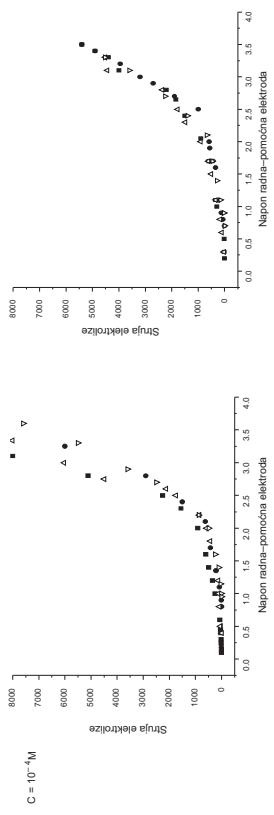
Korišćenjem aparatura A, B i C (slika 1) uočeno je sledeće:

- razlike na I-E krivama,
- pomeranje skoka krive zavisnosti struje elektrolize od potencijala radne elektrode (računato u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu) i
- menjanje ravnotežnog potencijala radne elektrode.

Razlike na I-E krivama

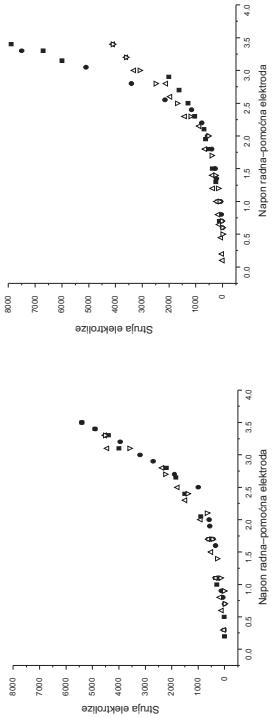
Korišćenjem aparature A (slika 1), kada se samo radna elektroda nalazila u ultrazvučnom kupatilu, pri nižim koncentracijama kiseline krive zavisnosti jačine struje elektrolize od napona između radne i pomoćne elektrode se pri dejstvu ultrazvuka pomeraju naniže, tj. za iste vrednosti napona se dobiju niže vrednosti struje elektrolize (slika 2a). Na koncentraciji kiseline $(5.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$ molL⁻¹ krive snimljene bez i sa ultrazvukom se poklapaju (slika 2d). Pri najvišoj koncentraciji kiseline krive snimljena pod dejstvom ultrazvuka se pomera iznad krive snimljene bez ultrazvuka (slika 2g). I krive bez ultrazvuka i krive sa ultrazvukom imale su očekivani oblik i nagib. Korišćenjem aparature B, kada je samo pomoćna elektroda bila u ultrazvučnom kupatilu, ne postoje razlike na I-E krivama snimljenim bez dejstva ultrazvuka. Na krivama snimljenim pod dejstvom ultrazvuka, dolazi do promene nagiba i to najizrazitije pri najnižoj korišćenoj koncentraciji (slika 2b). Pri višim koncentracijama, nagib se povećava, a samim tim i vrednosti struje elektrolize za iste vrednosti napona, da bi se krive snimljene bez ultrazvuka i one snimljene pod njegovim dejstvom potpuno poklopile na srednjoj korišćenoj koncentraciji kiseline (slika 2e). Pri najvišoj koncentraciji kiseline, kriva snimljena pod dejstvom ultrazvuka se pomera ispod krive snimljene bez ultrazvuka (slika 2h). Prepostavka je da do promene u nagibu dolazi usled dejstva ultrazvuka na veoma sporu anodnu reakciju dobijanja kiseonika. Kada su i radna i pomoćna elektroda u ultrazvučnom kupatilu (apara-

APARATURA A



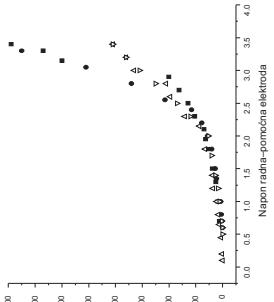
a

APARATURA B

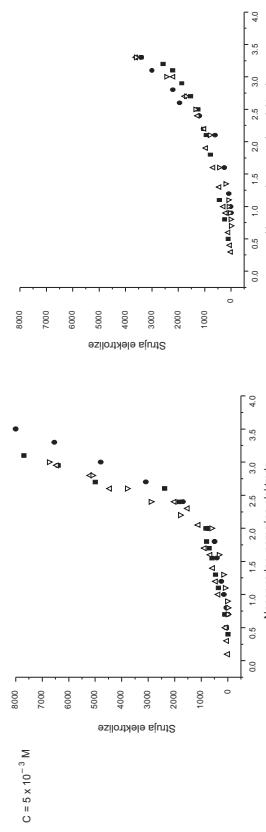


b

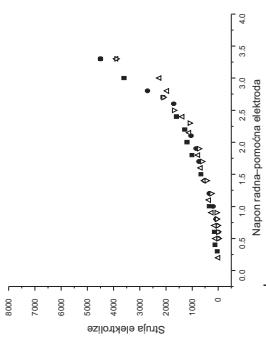
APARATURA C



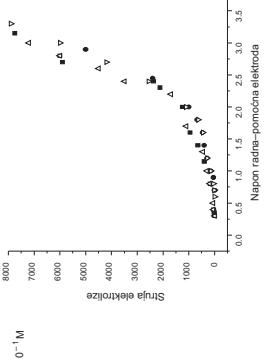
c



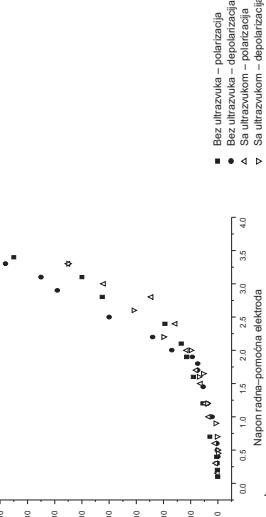
d



e



f



g

■ Bez ultrazvuka – polarizacija
● Sa ultrazvukom – depolarizacija
△ Sa ultrazvukom – polarizacija
▽ Sa ultrazvukom – depolarizacija

■ Bez ultrazvuka – polarizacija
● Sa ultrazvukom – depolarizacija
△ Sa ultrazvukom – polarizacija
▽ Sa ultrazvukom – depolarizacija

tura C, slika 1), ne zapaža se mesto skoka vrednosti struje elektrolize za male promene napona (napon razlaganja) kod viših koncentracija kiseline (slika 2f, 2i). Međutim, zapaža se promena nagiba krivih snimljenih pod dejstvom ultrazvuka. Ove promene izazvane su složenim dejstvom ultrazvuka i na radnu elektrodu (samim tim na dobijanje vodonika) i na pomoćnu elektrodu (na dobijanje kiseonika).

Krive snimljene korišćenjem aparatura A i B nadesno je uporedjivati sa krivama snimljenim korišćenjem aparature C, već samo međusobom. Istovremeno, posmatrajući krive snimljene korišćenjem aparature C nemoguće je reći da je delovanje ultrazvuka izraženije pri jednoj, odnosno drugoj reakciji, već se sistem mora posmatrati kao celina i to ne samo u okviru elektrohemijских ćelija i položaja elektroda u njima, već se mora uzeti u obzir i položaj ćelija u ultrazvučnom kupatilu. Naime, frakvencija korišćenog ultrazvuka je 43 kHz, brzina zvuka u vodi 1500 ms^{-1} , pa je talasna dužina talasa koji se formiraju oko 3 cm. Imajući u vidu dimenzije kupatila ($30.5 \times 15.25 \times 20.30 \text{ cm}$), izvesno je da se u kupatilu formiraju stoeći talasi kao i da dolazi do interferencije talasa, tj. do neravnomernog raspoređivanja energije u sistemu. Zbog toga dejstvo ultrazvuka na elektrode (i elektrohemijiske procese na njima) zavisi od položaja elektrohemijске ćelije u ultrazvučnom kupatilu.

Pomeranje skoka krive zavisnosti struje elektrolize od potencijala radne elektrode

Na slici 3 su prikazani neki od grafika zavisnosti struje elektrolize od potencijala radne elektrode. Može se primetiti da se skok krive snimljene pod dejstvom ultrazvuka pomera udesno (ka višim vrednostima potencijala) kod skoro svih (slika 3 a, d, j) elektroliza koje su radene korišćenjem aparature A. Korišćenjem aparature B, zapaža se da se pri skoro svim koncentracijama kiseline krive snimljene sa dejstvom i bez dejstva ultrazvuka poklapaju (slika 3 b,

Slika 2 (naspramna strana). Krive zavisnosti struje elektrolize od napona između radne i pomoćne elektrode.

Figure 2 (opposite page). Curves showing dependence of electrolysis power on potential between working and auxiliary electrode.

Slika 3 (naredne dve strane). Krive zavisnosti struje elektrolize od potencijala radne elektrode.

Figure 3 (next two pages). Curves showing dependence of electrolysis power on working electrode potential.

e, h). Izuzetak je najviša koncentracija kiseline, gde se kriva snimljena pod dejstvom ultrazvuka pomera udesno (slika 3k). Istovremeno se menja i njen nagib. Kada su i radna i pomoćna elektroda u ultrazvučnom kupatilu (aparatura C) skokovi kriva se pri nižim koncentracijama kiseline (slika 3c) pomeraju ulevo (za manje vrednosti potencijala dobijaju se veće struje), zatim se krive poklapaju (slika 3 f, i), da bi se pri najvišoj koncentraciji kiseline pomerila ponovo ulevo (slika 3l).

Skokovi se nejednako pomeraju u zavisnosti od korišćenog rasporeda elektroda u ultrazvuku (aparature A, B i C) što pokazuje da ultrazvuk ne deluje jednak na katodnu i anodnu reakciju.

Menjanje ravnotežnog potencijala radne elektrode

Promena ravnotežnog potencijala radne elektrode računata je po formuli:

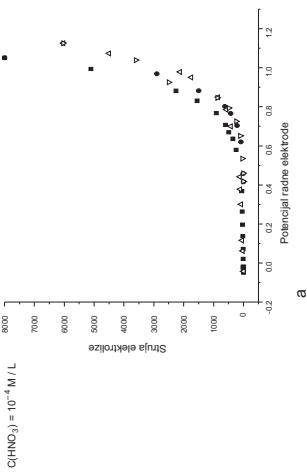
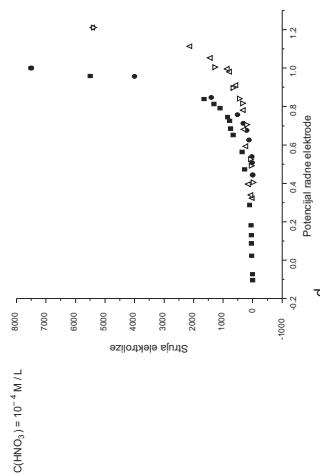
$$\Delta E_r = (E_r)_{\text{ultraz}} - (E_r)_{\text{tih}}$$

gde je ΔE_r promena ravnotežnog potencijala, $(E_r)_{\text{ultraz}}$ ravnotežni potencijal radne elektrode pod dejstvom ultrazvuka i $(E_r)_{\text{tih}}$ ravnotežni potencijal radne elektrode bez dejstva ultrazvuka.

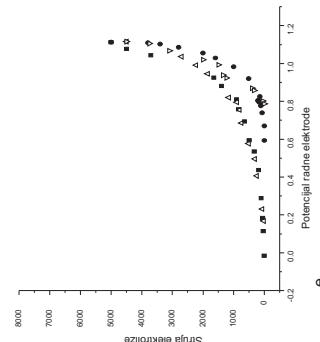
Tabela 1. Promene ravnotežnog potencijala (ΔE_r) radne elektrode u odnosu na ravnotežni potencijal u tihim uslovima za aparature A, B i C

Koncentracija HNO_3 [mol/L]	Promene potencijala [mV]		
	A	B	C
$(1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$	3	166	-158
$(5.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$	42	199	-94
$(1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	-39	194	-78
$(5.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	-93	-170	-447
$(1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$	21	399	-115
$(5.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$	100	58	-27
$(1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-1}$	-132	-168	-148

APARATURA A

 $C(\text{HNO}_3) = 10^{-4} \text{ M/L}$ 

e

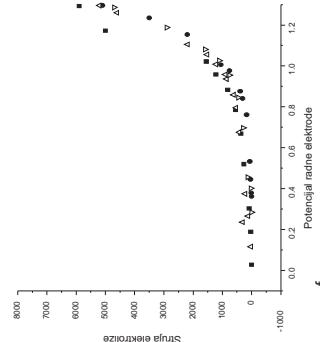
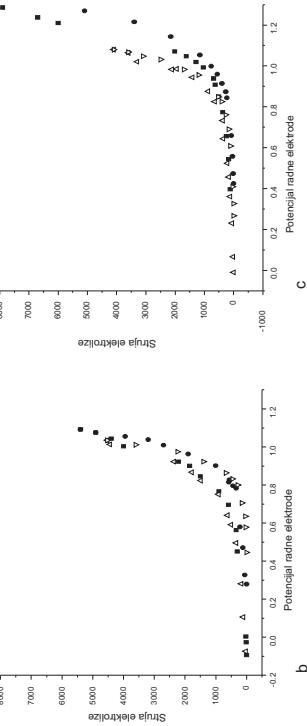


b



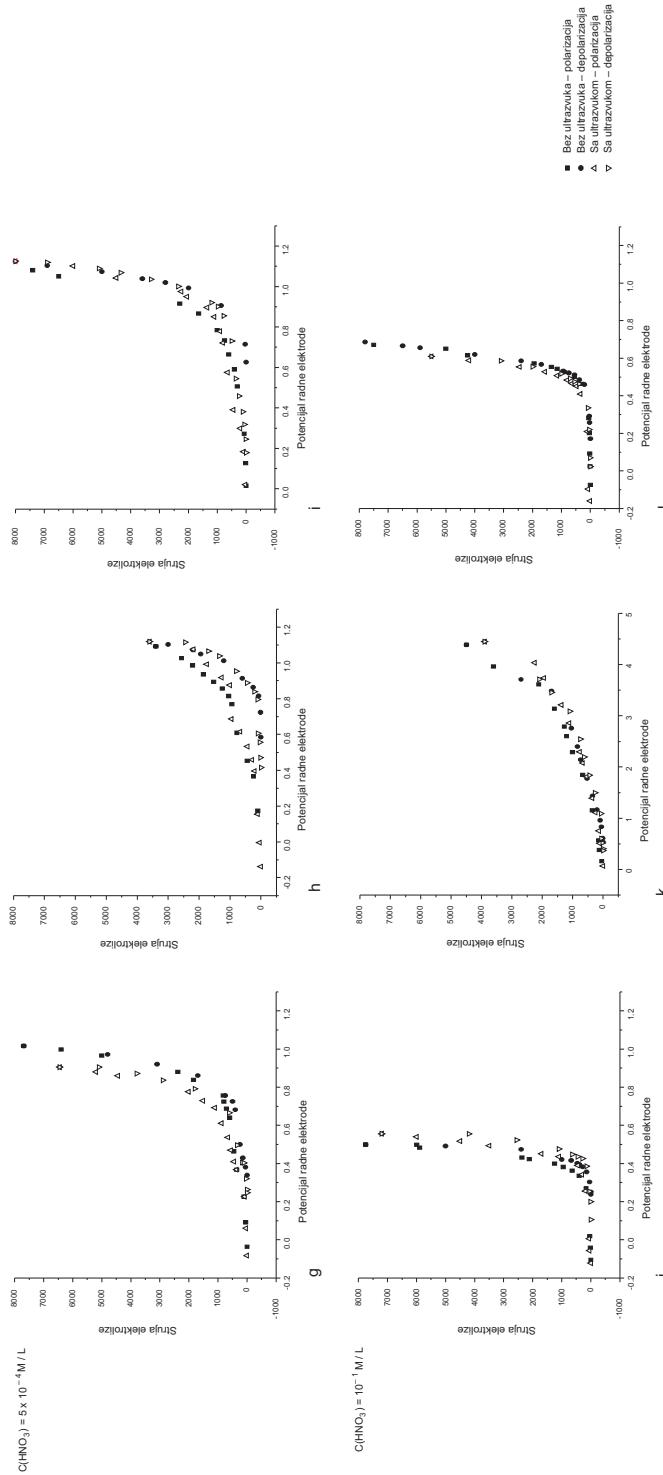
c

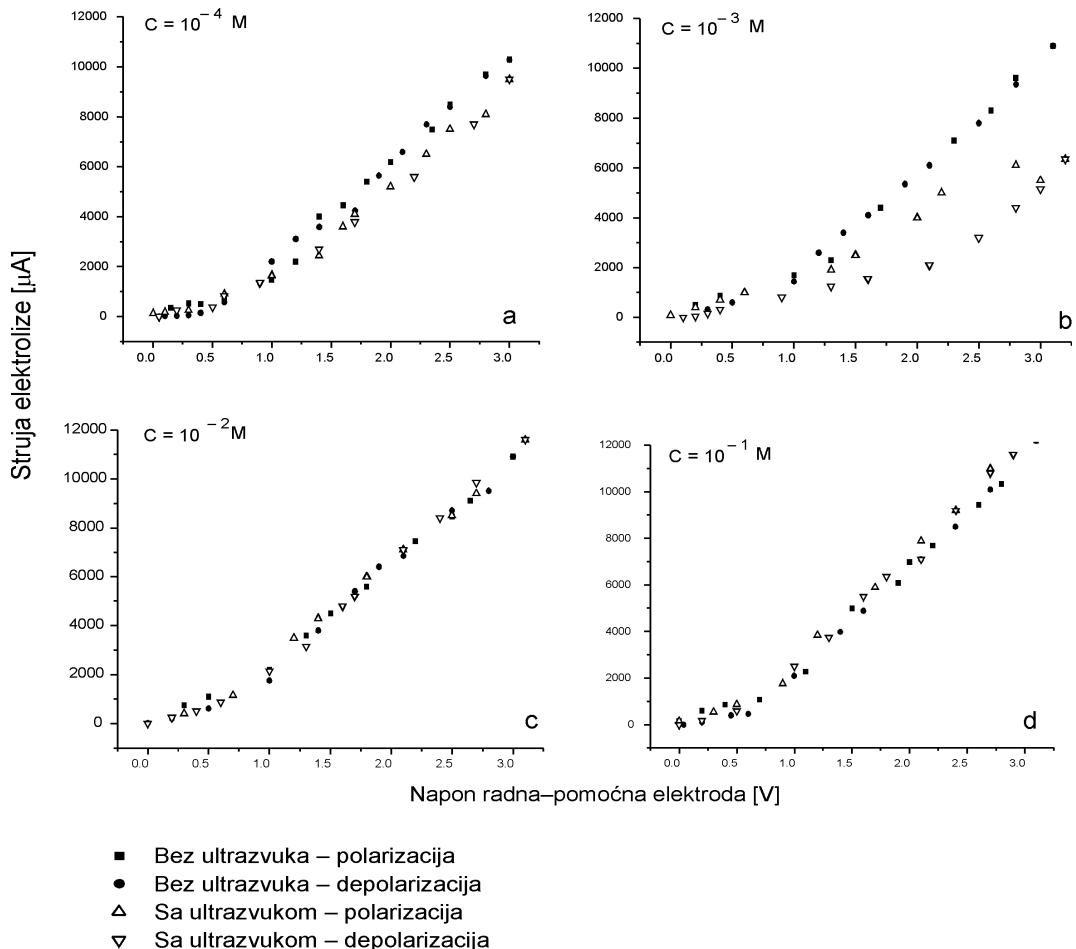
APARATURA B



f

APARATURA C





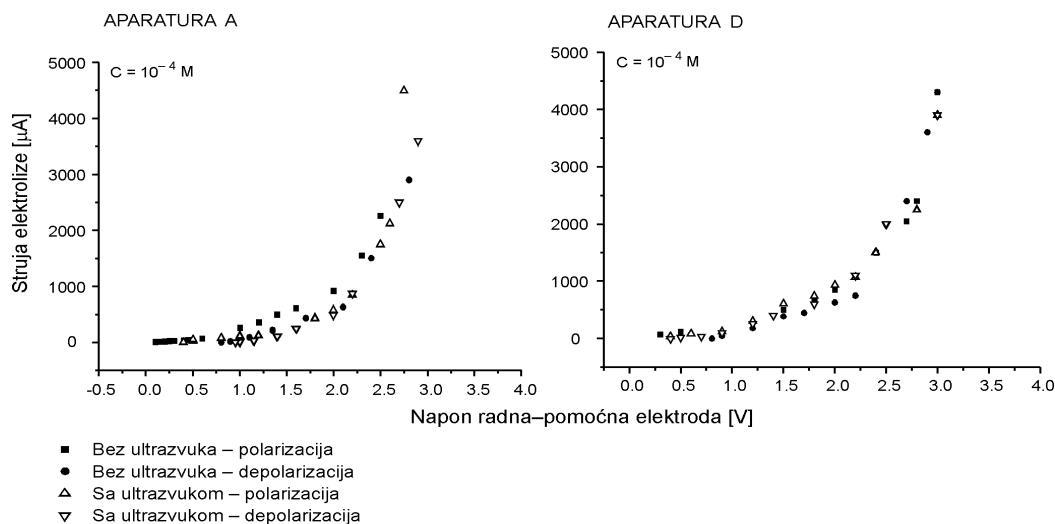
Slika 4. Krive zavisnosti struje elektrolize od napona između radne i pomoćne elektrode-promenjena polarizacija.

Figure 4. Curves showing dependence of electrolysis power on potential between working and auxiliary electrode; square – no ultrasound, polarisation; circle – no ultrasound, depolarisation; top triangle – with ultrasound, polarisation; bottom triangle – with ultrasound, depolarisation.

Kada su i radna i pomoćna elektroda u ultrazvuku (kolona C), potencijali se pomeraju ka nižim vrednostima, ali bez ikakve pravilnosti. Kada su se u ultrazvuku nalazile samo radna elektroda (kolona A) ili samo pomoćna elektroda (kolona B), samo na određenim koncentracijama kiseline dolazi do pomeranja ravnotežnog potencijala ka nižim vrednostima. Kako je ravnotežni potencijal elektrode moguće dovesti u vezu sa konstantama brzine katodnog i anodnog procesa (Šušić 1980), da se prepostaviti da bi ultrazvuk mogao da menja ravnotežni potencijal ako utiče na brzinu elementarnog akta prenosa nanelektrisanja i/ili druge procese koji mu

prethode ili ga sude. Pojava promene ravnotežnog potencijala radne elektrode pod dejstvom ultrazvuka primećena je u mnogim drugim sonoelektrohemijskim eksperimentima (Kobayashi *et al.* 2003; Dumić i Baljozović 2006).

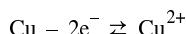
Uzimajući u obzir i krive zavisnosti struje elektrolize od napona između radne i pomoćne elektrode i krive zavisnosti struje elektrolize od potencijala radne elektrode i promene ravnotežnih potencijala radne elektrode, kao i rezultate iz prethodnih istraživanja, može se doneti zaključak da ultrazvuk znatno više utiče na dobijanje kiseonika.



Slika 5. Krive zavisnosti struje elektrolize od napona između radne i pomoćne elektrode različite aparature.

Figure 5. Curves showing dependence of electrolysis power on potential between working and auxiliary electrode. Left – apparatus A; right – apparatus D. Square – no ultrasound, polarisation; circle – no ultrasound, depolarisation; top triangle – with ultrasound, polarisation; bottom triangle – with ultrasound, depolarisation.

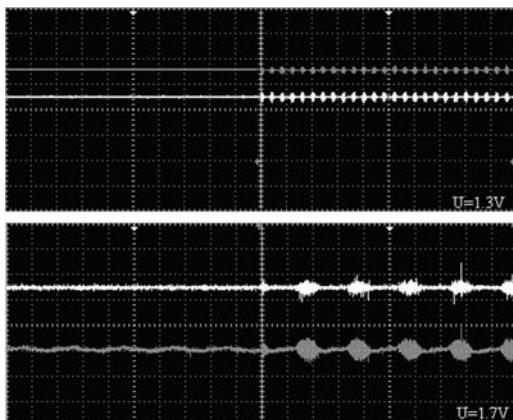
S obzirom na to da je dobijanje kiseonika jako spora reakcija, efekti koje izaziva ultrazvuk bi trebalo da budu uočljiviji prilikom te reakcije. Zbog toga je izvršeno snimanje I-E krivih pri anodnom polarizovanju bakarne elektrode (korišćenjem aparature A), što znači da se na njoj izdvajao kiseonik, a na platinskoj elektrodi vodonik. Na bakarnoj elektrodi se istovremeno sa reakcijom dobijanja kiseonika odigravala i reakcija elektrohemijske oksidacije bakra:



Zapaženo je da se pri nižim koncentracijama kiseline krive snimljene pod dejstvom ultrazvuka pomeraju ispod onih snimljenih bez ultrazvuka (slika 4 a, b), pri višim koncentracijama kiseline krive se poklapaju (slika 4c), a na najvišoj koncentraciji se kriva pod dejstvom ultrazvuka pomera iznad krive bez ultrazvuka (slika 4d). Bakarna elektroda (bakar uopšte) se lako oksiduje u prisustvu kiseonika (Filipović i Lipanović 1982) pa se u slučaju anodne polarizacije bakarne elektrode ona prevlači slojem oksida (potpomognuto reakcijom elektrohemijske oksidacije). Prepostavka je da ultrazvuk pri nižim koncentracijama kiseline uspeva da menja odnos oksidovanog i elementarnog oblika bakra na elektrodi i tako izaziva promene na I-E krivama.

Korišćena elektroda imala je cilindričan oblik, a kao radna površina korišćena je osnova cilindra (krug u osnovi). Prilikom izdvajanja vodonika na njoj, moguće je zadržavanje mehurova vodonika na radnoj površini, pa samim tim i smanjenje njene aktivne površine. Da bi se proverilo da li se mehurovi zadržavaju na radnoj površini i da li utiču na elektrohemijske procese koji se odigravaju na njoj, snimljene su I-E krive korišćenjem aparature D u tihim uslovima i pod dejstvom ultrazvuka. Na slici 5 prikazane su uporedno I-E krive snimljene korišćenjem aparature A i D za istu koncentraciju kiseline. Može se zapaziti da ne postoje značajne razlike između ovih krivih, što pokazuje da zadržavanje mehurova (ako do njega dolazi) ne utiče značajno na procese koji se na elektrodi odigravaju.

Prilikom vršenja elektroliza na određenim koncentracijama kiseline, javljale su se oscilacije u vrednosti struje elektrolize i napona između radne i referentne elektrode kada je snimano pod dejstvom ultrazvuka. Zbog toga je korišćenjem aparature E na osciloskopu snimljeno nekoliko oscilograma pri koncentraciji kiseline od $(1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-1}$ mol/L. Name-tan je stalni (konstantni) napon između radne i pomoćne elektrode, a beležene vrednosti struje elektrolize i napona između radne i referentne elektrode.



Slika 6. Oscilogrami snimljeni bez dejstva ultrazvuka (levo) i pod dejstvom ultrazvuka (desno)
U – napon između radne i pomoćne elektrode

Figure 6. Oscilograms recorded without and with ultrasound; U – potential between working and auxiliary electrode; square – no ultrasound, polarisation; circle – no ultrasound, depolarisation; top triangle – with ultrasound, polarisation; bottom triangle – with ultrasound, depolarisation,

trode. Na slici 6. dati su neki od snimljenih oscilograma.

Na oscilogramima se jasno vide oscilacije struje elektrolize i napona između radne i referentne elektrode. Moguće je da se oscilacije javljaju kao posledica pojave kavitacije u sistemu ili zbog formiranja nekog oscilatornog procesa na površini elektrode, ili usled nekih drugih procesa koji se mogu javiti usled rada ultrazvuka. Nije tačno utvrđena priroda ovih oscilacija, što otvara prostor za dalja istraživanja.

Zaključak

Dejstvo ultrazvuka na bakarnu elektrodu ispoljeno je kroz različite posledice primećene analizom I-E krivih prilikom elektrohemiskog dobijanja vodonika i kiseonika na njoj. Ultrazvuk izaziva promene u polarizaciji elektrode u odnosu na tihe uslove, menja tok I-E krivih, vodi ka većim ili nižim strujama elektrolize, menja ravnotežne potencijale radne elektrode, izaziva oscilacije u sistemu i različito deluje na elektrohemiske celije u zavisnosti od njihovog položaja u ultrazvučnom kupatilu. Osim što se pokazalo da ultrazvuk ima znatno veći uticaj na reakciju dobijanja kiseonika, druge stroge pravilnosti

nisu uočene. Zbog neravnomerne raspodele energije sistem se mora posmatrati kao celina, i to ne samo u okviru elektrohemiskih celija i položaja elektroda u njima, već se mora uzeti u obzir i položaj celija u ultrazvučnom kupatilu.

Zahvalnost. Zahvaljujem se Zdravku Pantiću, studentu V godine ETF-a u Beogradu i mlađem saradniku Programa elektronike, na korisnim savetima i sugestijama oko postavke aparature.

Literatura

- Ball J. C., Compton R. G. 1999. Application of ultrasound to electrochemistry measurements and analysis. *Electrochemistry*, **67**: 912.
- Bockris J. O'M., Bonciocat N., Gutmann F. 1974. *An Introduction to Electrochemical Science*. London: Wykeham Publications LTD
- Bockris J. O'M., Khan S. U. 1993. *Surface Electrochemistry*. New York: Plenum Press
- Dumić A., Baljozović M. 2006. Uticaj ultrazvuka na elektrohemisko izdvajanje vodonika na razlicitim elektrodama, *Petničke sveske*, **61**: 231
- Filipović I., Lipanović S. 1982. *Opća i anorganska hemija*. Zagreb: Školska knjiga
- Holt K. B., Campo J. D., Foord J. S., Compton R. G., Marken F. 2001. Sonar electrochemistry at platinum and boron-doped diamond electrodes: achieving “fast mass transport” for “slow diffusers”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **513**: 94.
- Iordache I., Nechita M. T., Rosca I., Aelenei N. 2004. Ultrasound assisted electrochemical degradation of cyanides: influence of electrode type. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, **28**: 377.
- Kobayashi K., Chiba A., Minami N. 2000. Effects of ultrasound on both electrolytic and electroless nickel depositions. *Ultrasonics*, **38**: 676.
- Kobayashi K., Chiba A., Tsuzuki K., Minami N. 2001. The Effects of ultrasound on faradaic processes and the interfaces of metal-electrolyte in copper electrodeposition systems. In *Proceedings of the 17th International Congress on Acoustics*. Rome, str. 393-394
- Kobayashi K., Chiba A., Tsuzuki K., and Okada H. 2003. The effects of ultrasound on cathodic and anodic electrode reactions in acid copper

systems. U *Proceedings from World Congress on Ultrasonics 2003*. Paris.

Mentus S. 2001. *Elektrohemija*. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju.

Popov K., Maksimović M., Tatić-Janjić O. 1989. *Praktikum iz elektrohemije*. Beograd: Tehnološko-Metalurški fakultet

Suslick S. K. 1989. The Chemical Effects of Ultrasound. *Scientific American*, February 1989

Šušić M. 1980. *Elektrohemija*. Beograd: Naučna knjiga

Miloš Baljozović

Influence of Ultrasound on Copper Electrode Behavior During the Electrochemical Isolation of Hydrogen and Oxygen

The aim of this work was to investigate the influence of ultrasound on copper electrode behavior during the electrochemical isolation of hydrogen and oxygen. The ultrasound used in chemistry has a frequency between 20 and 100 kHz. Because of the high wavelength, it does not directly effect molecules, but causes cavitations. Cavities expand and implode causing sharp shock waves with extreme local values of temperature (about 5800K of gas inside the cavity, and 2400 K of liquid around the cavity) and pressure (several hundreds of atmospheres). Ultrasound removes layers that cover surfaces of different materials, giving bigger reactive surface. Also, it is well known that applying ultrasound in electrochemical systems affects the processes inside the system: movement of species, mass transport, (Holt *et al.* 2001), alteration of concentration gradients, continuous activation of the electrode surface, cleaning and abrading effects upon an electrode surface and products desorption, sonochemical formation of species that react electrochemically (Jordache *et al.* 2004), effects on the rate of elementary step of charge transfer through the electrode surface in certain systems (Kobayashi *et al.* 2000). Recently, it has been shown that ultrasound applied in electrochemistry changes the electrode polarisation, the

progression of the I-E curves leading to occurrence of the characteristic plateau under specific conditions, causing the increase of electrolysis power as well as shifting of the equilibrium potential of the working electrode (Dumić i Baljozović 2006).

Several different apparatuses were formed as shown in Figure 1. We used a copper electrode as the working electrode, saturated calomel electrode as the referent electrode and platinum wire as the auxiliary electrode. Seven concentrations of nitric acid between 0.0001 and 0.1 mol/L were used, each five times greater than the previous. Electrolyses were repeated for all used apparatuses and each acid concentration two times – without and with ultrasound. During the electrolysis, nitrogen was led into the solution in order to create an inert atmosphere. Between electrolysis, the electrode was cleaned, while the geometry of experiment was held constant. The anodic polarisation of the working electrode was also conducted, as well as connecting to an oscilloscope in order to record some oscillations seen while conducting electrolyses.

The results showed that the ultrasound had multiple effects on the electrode processes:

Differences on the I-E curves (Figure 2). Using apparatuses A, B and C shown in Figure 1, changes of the progression of I-E curves were detected when using ultrasound. Curves were moving upward, below or coinciding with the curves recorded without ultrasound. Curve slopes were also changed when using ultrasound. Due to the ultrasound wavelength and size of the ultrasound bath, forming of the standing waves looks certain. Therefore ultrasound differently affects the electrode depending on the electrode position in ultrasound bath.

Shifting of the peak of the curve of dependence of the electrolysis power upon the working electrode potential (Figure 3). Depending on the apparatus used for I-E curve recording, shifting of the peak had moved to a lower currency, higher currency or the peak was undetectable.

Changing of equilibrium potential of working electrode (Table 1). When both electrodes (working and auxiliary) were in the ultrasound bath, on every used concentration the equilibrium potential shifted to the lower currency. When only one of the electrodes (either working or auxiliary) was in the bath, the potential shifted to the lower currency only on some concentrations. Strict regularity was not detected.

Anodic polarisation of working electrode (Figure 4). When anodic polarisation was conducted, oxygen was produced on the copper electrode, and hydrogen on the platinum wire. Because of the electrochemical oxidation of copper, the slope and shape of the curves changed. When applying the ultrasound, these changes were more intensive.

Apparatus D was used to check whether hydrogen bubbles produced in electrolysis affect further electrochemical reaction. The curves on Figure 5. show that the use of apparatus A and D gives the same results.

An oscilloscope was used to record some oscillations detected in the system while conducting electrolyses. The oscillograph recorded oscillations of electrolysis power, as well as oscillations of potential between the working and referent electrode were detected. The appearance of these oscillations is not yet explained, and it calls for further experiments.

The final conclusion is that the differences between the results when using different apparatuses appears because of unequal energy allocation in the system, id est because of the electrode position in the system.

