

Е.Н. МУРАТОВА, мл. науч. сотр., НТУ «ХПИ», Харьков, Украина

А.В. АНТОНОВ, ассистент, «ХГУПТ», Харьков, Украина

А.Г. ТУЛЬСКАЯ, магистр, НТУ «ХПИ», Харьков, Украина

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА PbO_2 В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Дослідження кінетики виділення кисню дозволяє визначити можливість гальмування або інтенсифікації процесу виділення кисню на PbO_2 електроді. Розраховали значення коефіцієнту b рівняння Тафеля в залежності від концентрації H_2SO_4 при 333 К. Отримали залежність перенапруги виділення кисню від густини струму для всього діапазону густин струму. Проаналізували залежності точки нульового заряду поверхні PbO_2 електрода на перебіг процесу виділення кисню.

Исследование кинетики выделения кислорода позволяет определить возможности торможения или интенсификации выделения кислорода на PbO_2 электроде. Рассчитали значение коэффициента b уравнения Тафеля в зависимости от концентрации H_2SO_4 при 333 К. Получили зависимость перенапряжения выделения кислорода от плотности тока для всего диапазона плотности тока. Проанализировали зависимость точки нулевого заряда поверхности PbO_2 электрода на протекание процесса выделения кислорода.

Investigate selection oxygen kinetics to determine the possibility of intensification or inhibition oxygen selection process on the PbO_2 electrode. Value of coefficient b Tafelya equation depending on the concentration N_2SO_4 at 333 K is calculated. A oxygen selection overvoltage dependence of current density for the entire range of current densities is received. Depending on the charge zero point PbO_2 electrode surface on the course selection process oxygen is analyzed.

Вступление. При электролизе серной кислоты с использование композиционного анода на основе PbO_2 возможно протекание нескольких сопряженных процессов, среди которых: выделение кислорода, образование пероксидсерной кислоты, монодисерной кислоты, пероксида водорода.

Механизм реакций и кинетика протекающих процессов определяется концентрацией серной кислоты, температурой электролиза, материалом анода, добавками в электролит.

Процесс выделения кислорода может быть как целевым (электродиализ), так и побочным (синтез пероксидсерной кислоты).

Поэтому исследование кинетики выделения кислорода позволяет определить возможности торможения или интенсификации выделения кислорода на PbO_2 электроде.

Методика. Исследования кинетики выделения кислорода на PbO_2 проводили в сульфатных растворах следующих концентраций (моль·дм⁻³): 0,05; 0,37; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 8,68; 11,67, в диапазоне плотности тока $1 \cdot 10^1 \dots 1 \cdot 10^4 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$.

Для электропитания стандартной электрохимической ячейке СЭЯ-2 использовали источник тока Б5-47.

Измерения проводились с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 и цифрового вольтметра В7-35.

Для определения $\Delta E_{\text{ом}}$ использовался запоминающий осциллограф СЗ-38.

Анод состоял из титанового токоподвода с подслоем из диоксида рутения и каталитически активного слоя PbO_2 , с рабочей поверхностью $0,5 \text{ см}^2$.

Вспомогательным электродом служила платиновая пластина размером $15 \times 25 \text{ мм}$, впаянная в стеклянную трубку.

Температура электролита 333 К поддерживалась с помощью термостата.

Результаты и обсуждение. Для определения перенапряжения выделения кислорода, рассчитывали равновесный потенциал кислородного электрода:

$$E_{\text{O}_2}^{\text{р}} = 1,228 - \frac{2,3RT}{F} \text{pH} - \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{2,3RT}{4F} \lg P_{\text{O}_2}$$

Концентрация H_2SO_4 оказывает значительное влияние на кинетику выделения кислорода.

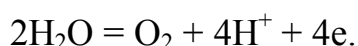
Поляризационные зависимости состоят из двух прямолинейных участков с различным наклоном.

В области малых плотностей тока наблюдается участок с наклоном в 130 мВ , на этом участке концентрация серной кислоты не влияет на кинетику процесса во всем диапазоне концентраций и описывается уравнением: $\eta_{\text{O}_2} = 1,107 + 0,130 \lg i$.

Величина предлогарифмического множителя соответствует $2,3RT/\beta F$, где $\beta = 0,5$ [1].

Нулевой порядок по рН и независимость от концентрации серной кислоты для этого участка указывает, что наиболее вероятным механизмом выделения кислорода является разряд воды [2].

Вода переносится к аноду в составе гидратированных ионов серной кислоты:



В области высоких плотностей тока появляются другие прямолинейные Тафелевские участки. По наклону их можно разделить на две группы: при низких значениях концентрации H_2SO_4 – $0,05 \dots 2,5$ моль·дм⁻³, при высоких – $5,0 \dots 11,67$ моль·дм⁻³ (таблица).

Таблица

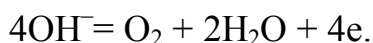
Значения коэффициента b уравнения Тафеля в зависимости от концентрации H_2SO_4 при 333 К

Концентрация H_2SO_4 , моль·дм ⁻³	Интервал плотностей тока, А·м ⁻²	b , В
0,05	$1 \cdot 10^1 \dots 1 \cdot 10^4$	0,062
0,37	$1,3 \cdot 10^1 \dots 1 \cdot 10^4$	0,063
1,0	$4,2 \cdot 10^1 \dots 1 \cdot 10^4$	0,065
2,5	$6,9 \cdot 10^1 \dots 1 \cdot 10^4$	0,073
5,0	$1,6 \cdot 10^3 \dots 1 \cdot 10^4$	0,122
7,5	$1,5 \cdot 10^3 \dots 1 \cdot 10^4$	0,145
8,68	$1,2 \cdot 10^3 \dots 1 \cdot 10^4$	0,181
11,67	$8,3 \cdot 10^2 \dots 1 \cdot 10^4$	0,196

При низких концентрациях H_2SO_4 коэффициенты b уравнения Тафеля мало отличаются и составляют величину $\approx 2,3RT/F$ при 333 К. Зависимость перенапряжения выделения кислорода от концентрации серной кислоты $\Delta\eta_{\text{O}_2} / \Delta \lg C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx 60$ мВ, что равно $2,3RT/F$ при 333 К. Таким образом, зависимость перенапряжения выделения кислорода на ОСТП для $0,05 \dots 2,5$ моль·дм⁻³ H_2SO_4 описывается уравнением:

$$\eta_{\text{O}_2} = a + \frac{2,3RT}{F} \lg i_a + \frac{2,3RT}{F} \lg C_{\text{H}_2\text{SO}_4},$$

а процесс выделения кислорода описывается суммарной реакцией:



Предложенный механизм согласуется с первым порядком по OH^- и торможением скорости выделения кислорода с увеличением концентрации серной кислоты на логарифмической зависимости плотности тока от концентрации серной кислоты.

Повышение наклона ПК выделения кислорода из раствора H_2SO_4 с концентрацией более $2,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ может быть связано со сменой лимитирующей стадии в рамках одного и того же механизма реакции.

Но в данном случае вероятнее, что различный наклон Тафелевских участков поляризационных зависимостей обусловлен изменением характера адсорбции сульфат-ионов на поверхности PbO_2 .

На механизм выделения кислорода влияют заряд поверхности композиционного оксидного покрытия и природа адсорбированных на нем активных частиц.

Сульфат ионы на PbO_2 адсорбируются двояко.

Вероятно, именно слабая химическая адсорбция SO_4^{2-} приводит к снижению поляризуемости во второй ветви поляризационной зависимости для низких значений концентрации H_2SO_4 .

Рост концентрации серной кислоты не влияет на поляризуемость первого Тафелевского участка вплоть до достижения точки нулевого заряда ТНЗ, что согласуется с теорией замедленного разряда [3].

При достижении ТНЗ на PbO_2 наблюдается перегиб в ходе поляризационных зависимостей для высоких концентраций H_2SO_4 $5,0 \dots 11,67 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

При потенциалах, превышающих ТНЗ PbO_2 , на поверхности композиционного оксидного покрытия происходит адсорбция сульфат ионов, что тормозит процесс выделения кислорода.

При исследовании адсорбции ионов на PbO_2 радиоизотопным методом [4] была установлена высокая прочность адсорбции SO_4^{2-} и HSO_4^- .

Выводы.

Описанное влияние концентрации H_2SO_4 и заряда поверхности PbO_2 на перенапряжение выделения кислорода подтверждает предположения о том, что разряд и адсорбция гидроксида воды являются наиболее вероятной замедленной стадией.

Для всего исследуемого диапазона концентрации серной кислоты характерен первый порядок реакции выделения кислорода на втором Тафелевском участке по рН, как при потенциалах анода ниже ТНЗ, так и выше.

Список литературы: 1. Справочник химика. Т. 3. – М.: Химия. – 1964. – С. 1008. 2. Ковалев С.В. Выделение кислорода на модифицированном фтором диоксиде свинца / С.В. Ковалев, Д.В. Гиренко, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ. – 1999. – № 1. – С. 156 – 159. 3. Веселовский В.И. Механизм процессов электрохимического синтеза при высоких кислородных потенциалах / В.И. Веселовский, А.А. Раков, Э.В. Касаткин // Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. – М.: Наука. – 1972. – С. 132 – 170. 4. Кокарев Г.А. Исследование адсорбции анионов на двуокиси свинца / [Г.А. Кокарев, В.А. Колесников, Л.Т. Горохова, М.Я. Фиошин] // Электрохимия. – 1984. – Т 20, № 9. – С 1155 – 1158.

Поступила в редколлегию 10.06.10

УДК 621.35

О.І. ПИЛИПЕНКО, аспірант, НТУ «ХП», м. Харків, Україна;
О.П. ПОСПЄЛОВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП», м. Харків,
Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ ІОННОЇ ІММОБІЛІЗАЦІЇ В РОЗЧИНАХ СУЛЬФАТУ МІДІ З ДОБАВКАМИ ЖЕЛАТИНУ І АГАР-АГАРУ

В статті розглядаються результати дослідження впливу добавок желатину і агар-агару на динаміку іонної іммобілізації водних розчинів сульфату міді. Показано вплив природи полімерного агенту та концентрації сульфату міді на величину і енергію активації електропровідності розчину.

В статье рассматриваются результаты исследования влияния добавок желатина и агар-агара на динамику иммобилизации водных растворов сульфата меди. Показано влияние природы полимерного агента и концентрации сульфата меди на величину и энергию активации электропроводности раствора.

In article results research of influence additives of gelatin and agar on dynamics immobilization of water solutions sulphate copper are considered. Influence nature of the polymeric agent and concentration of copper sulphate on size and critical increment energy of electric conductivity solution is shown.

Невід’ємним елементом будь-якої електрохімічної системи є наявність в ній електроліту, властивості якого мають визначальний вплив на параметри цієї системи [1]. Попередні експерименти доводять, що в якості перспективних електролітів для електрохімічного синтезу наноструктурних матеріалів,