

УДК 541.135

**КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПРИЭЛЕКТРОДНОМ
СЛОЕ ПРИ КАТОДНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ КИСЛОРОДА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

© 2001 М.Д.Ткаленко*, В.С.Кублановский**, Д.А.Ткаленко*, А.А.Коломиец*

Предложена методика расчета изменения pH^S электролита вблизи электрода при катодном восстановлении растворенного кислорода. Показано, что при восстановлении кислорода на предельном токе в относительно кислых водных растворах (pH^03) возможно скачкообразное повышение pH^S на 5-8 единиц pH. Установлено и описано влияние на степень подщелачивания электролита присутствия в нем инертной соли (KCl), толщины диффузационного слоя. Обсуждены пути практического использования разработанной методики.

Характер протекания электрохимических процессов зависит, в основном, от состава и свойств относительно тонкого слоя электролита, который находится в непосредственной близости к поверхности электрода [1,2]. Прохождение электрического тока через границу раздела электрод/электролит вызывает эквивалентное превращение (катодное восстановление или анодное окисление) исходных компонентов электрохимической системы. Такое превращение происходит на поверхности электрода и сопровождается расходованием исходных реагентов и накоплением продуктов электродного процесса, в первую очередь, в приэлектродном слое электролита. Таким образом, вблизи поверхности электрода устанавливаются сложные взаимосвязи между отдельными явлениями: с одной стороны, параметры электродного процесса зависят от состава и свойств приэлектродного слоя электролита, в котором происходят химические взаимодействия, а, с другой стороны, протекание электродного процесса приводит к изменению состава и свойств этого слоя. Очевидно, что такие взаимосвязи между указанными явлениями следует учитывать при изучении механизма и кинетических особенностей процессов электрохимического превращения. Учет концентрационных изменений при электролизе важен также и при решении прикладных задач, например, при выборе параметров катодного осаждения металлов, исключающих нежелательное образование на поверхности катода гидроксидов или основных солей металлов [2-7] вследствие повышения pH приэлектродного слоя электролита.

Наибольшее внимание исследователями было уделено изучению концентрационных изменений в приэлектродном слое электролита при катодном выделении водорода из водных растворов, а также влиянию этих изменений на состояние поверхности электрода и на параметры электродных процессов [2,7]. Как показано, например, одним из нас [7], повышение pH вблизи электрода (pH^S) при выделении водорода приводит к осаждению на его поверхности оксидных или гидроксидных слоев, которые могут оказывать тормозящее влияние как на кинетику выделения водорода, так и на скорость коррозионного разрушения металлического катода (эффект пассивирования).

Катодное восстановление кислорода – весьма распространенный процесс в электрохимических системах. Он сопровождает коррозионные процессы, катодное выделение металлов и восстановление органических соединений. С другой стороны, восстановление кислорода может рассматриваться и как полезный процесс, например в химических источниках тока с кислородной деполяризацией и в водородно-кислородных топливных элементах. Механизм катодного восстановления кислорода изучен достаточно подробно как в водных растворах [8], так и в ионных расплавах [3]. Однако в литературе мало внимания уделяется концентрационным изменениям электролита в ходе восстановления кислорода, не всегда учитывается подщелачивание приэлектродного слоя, вызванное протеканием

* Национальный технический университет Украины (КПИ), г. Киев

** Институт общей и неорганической химии НАН Украины, г. Киев

этого процесса. Нам известна только одна работа [9], в которой исследовалось влияние процесса восстановления кислорода, точнее подщелачивания электролита за счет этого процесса, на осаждение на поверхности катода пленок из оксида цинка. Настоящее исследование посвящено разработке методики оценки состояния приэлектродного слоя во время восстановления кислорода в водных растворах, прогнозирования ситуации вблизи поверхности электрода при различных режимах электролиза, в частности, расчета pH^S у поверхности электрода. Для разработки такой методики составлена и проанализирована математическая модель кислородного электрода, которая представляет собой совокупность уравнений, описывающих массоперенос, перенос заряда, а также учитывает константы химического равновесия. При составлении модели использовались подходы, развитые ранее [1-3].

В водных растворах электролитов катодное восстановление кислорода может протекать по двухэлектронной или по четырехэлектронной схемам [8]. С целью упрощения этот процесс рассмотрен как одностадийный



При анализе исходили из того, что процесс восстановления кислорода протекает в присутствии фонового электролита (например, KCl), и в химических и электрохимических процессах принимает участие четыре вида частиц – OH^- , H^+ , O_2 и H_2O , а в переносе заряда – все заряженные частицы: H^+ , OH^- , K^+ , Cl^- . Кислород находится в растворенном состоянии в равновесии с кислородсодержащей атмосферой.

При составлении первого из уравнений системы

$$D_H \frac{d[H^+]}{dx} - D_{OH} \frac{d[OH^-]}{dx} + D_K \frac{d[K^+]}{dx} - D_{Cl} \frac{d[Cl^-]}{dx} + \frac{i}{F} (t_H + t_K - t_{OH} - t_{Cl}) = -\frac{i}{F} \quad (2)$$

рассматривался перенос заряда всеми присутствующими в растворе заряженными частицами, поэтому оно включает как диффузионные, так и миграционные потоки всех этих частиц (t_i и D_i – числа переноса и коэффициенты диффузии соответствующих ионов, в квадратных скобках – равновесные концентрации соответствующих частиц). Уравнение (2) отражает тот факт, что сумма потоков всех заряженных частиц эквивалентна плотности проходящего катодного тока i . Если учесть, что для частиц, не принимающих участия в электродном процессе,

$$-D_K \frac{d[K^+]}{dx} = it_K; -D_{Cl} \frac{d[Cl^-]}{dx} = it_{Cl} \quad (3)$$

уравнение (2) упрощается до

$$D_H \frac{d[H^+]}{dx} - D_{OH} \frac{d[OH^-]}{dx} + \frac{i}{F} (t_H - t_{OH}) = -\frac{i}{F} \quad (4)$$

Плотность поляризующего тока i может быть связана и с суммарным потоком растворенного кислорода к поверхности электрода. Для выражения этой связи следует использовать уравнение

$$D_{O_2} \frac{d[O_2]}{dx} = -\frac{i}{4F}, \quad (5)$$

которое было включено в систему в качестве второго уравнения. В качестве третьего уравнения системы взято выражение для константы диссоциации воды K_w .

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w. \quad (6)$$

Для решения системы уравнений (4)–(6) определены следующие граничные условия:

$$[H^+]^\delta = [H^+]^0, [OH^-]^\delta = [OH^-]^0, [O_2]^\delta = [O_2]^0$$

Согласно таким условиям, концентрации указанных частиц на внешней границе диффузионного слоя (с индексом δ) равны их объемным значениям (с индексом 0).

Решение системы уравнений (4)–(6) относительно концентрации протонов непосредственно у поверхности электрода с использованием приведенных граничных условий имеет вид

$$[\text{H}^+]^S = \frac{A}{2} - \left(\frac{A^2}{2} + \frac{D_{OH} K_w}{D_H} \right)^{0.5}, \quad (7)$$

где

$$A = [\text{H}^+]^0 - \frac{D_{OH} K_w}{D_H [\text{H}^+]^0} - \frac{4\beta D_{O_2}}{D_H} ([\text{O}_2]^0 - [\text{O}_2]^S), \quad (8)$$

$$\beta = 1 - t_H + t_{OH}.$$

Используя уравнение первого закона Фика, произведение $4D_{O_2}([\text{O}_2]^0 - [\text{O}_2]^S)$ представляли в виде $\frac{i\delta}{F}$, где δ – толщина диффузационного слоя, в результате чего выражение для A принимает вид

$$A = [\text{H}^+]^0 - \frac{D_{OH} K_w}{D_H [\text{H}^+]^0} - \frac{i\beta\delta}{D_H}. \quad (9)$$

Таким образом, для расчета концентрации протонов у поверхности электрода в условиях катодного восстановления растворенного кислорода нами получены уравнения (7) и (9), по форме подобные выведенным ранее [2] уравнениям для расчета $[\text{H}^+]^S$ и, следовательно, pH^S при катодном выделении водорода. Как и прежде [2], для упрощения расчетов принято, что подвижность всех ионов в системе одинакова и числа переноса ионов пропорциональны их концентрациям. В результате, как и в [2, стр.20-21] для величины β получено выражение

$$\beta = \frac{[\text{H}^+]^0 C + 2K_w}{([\text{H}^+]^0)^2 + [\text{H}^+]^0 C + K_w}, \quad (10)$$

в котором

$$C = [\text{H}^+]^0 + [\text{Cl}^-]^0. \quad (11)$$

Варьирование входными параметрами (C , $\text{pH}^0 = -\lg[\text{H}^+]^0$, D_H , D_{OH} , t_H , t_{OH}) в уравнениях (8)–(10) позволяет с использованием составленной компьютерной программы оценивать величину pH^S при различных условиях поляризации. В одном из вариантов содержание кислорода в объеме раствора $[\text{O}_2]^0$ и выбранная концентрация его у поверхности электрода $[\text{O}_2]^S$ вводится в программу непосредственно (уравнение (8)). В другом варианте в программу вводится плотность тока i , связанная с разностью концентраций $[\text{O}_2]^0 - [\text{O}_2]^S$ (уравнение (9)). Программа обеспечивает изменение pH^0 в интервале значений 0–14 с шагом $\Delta\text{pH} = 0.25$, расчет pH^S при каждом значении pH^0 и построение графиков $\text{pH}^S = f(\text{pH}^0)$.

Рассмотрим сначала случай, который реализуется в водных растворах в условиях восстановления кислорода на предельном токе ($i = i_{np}$, $[\text{O}_2]^0 - [\text{O}_2]^S = [\text{O}_2]^0$) при отсутствии инертного электролита ($C = 0$). Согласно литературным данным [10], предельный ток восстановления кислорода при комнатных температурах и нормальном давлении составляет $6 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$. Для коэффициентов диффузии H^+ и OH^- возьмем соответственно значения $5.23 \cdot 10^{-5}$ и $9.34 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{s}$ [11], а для толщины диффузационного слоя – 10^{-2} см . Для такого случая получена кривая 1 на приведенном рисунке. Из рисунка видно, что в таких условиях подщелачивание приэлектродного слоя по сравнению с объемом электролита начинает проявляться в растворах с $\text{pH}^0 > 5.8$. Исчезает влияние катодного процесса на pH^S при $\text{pH}^0 > 10.5$. После достижения $\text{pH}^0 = 5.8$ значение pH^S резко повышается почти на 5 единиц pH (до $\text{pH}^S = 10.5$). Это означает, что в растворах с pH^0 примерно 5.8–6.0

благодаря протеканию процесса катодного восстановления на поверхности катода могут образовываться гидроксиды и оксиды находящихся в растворе катионов металлов с достаточно высоким значением pH гидроксиообразования (оксиообразования) – около 10.

Если, например, за счет насыщения раствора кислородом под давлением предельный ток восстановления кислорода увеличить в 10 раз (до $6 \cdot 10^{-4}$ A/ см²), зависимость $pH^S = f(pH^0)$ приобретает вид, изображенный на кривой 3 рисунка 1.

Как видно, в этом случае область pH^0 , в которой наблюдается заметное повышение pH^S , расширяется несущественно, но заметно смещается вверх горизонтальный участок кривой. При исходной концентрации кислорода ($i_{np} = 6 \cdot 10^{-5}$ A/ см²) увеличение толщины диффузационного слоя в три раза (например, за счет повышения вязкости раствора) мало влияет на положение и форму зависимости $pH^S = f(pH^0)$ (кривая 2).

К весьма интересному и важному результату приводит введение в раствор относительно небольших количеств нейтральной соли (кривые 4–6). Моделирование такой ситуации можно провести путем придания величине C определенных положительных значений, либо (для больших C) приравнивая β единице. Последнее предполагает, что в сильно концентрированных растворах KCl вклад миграционной составляющей потоков весьма мал, и числа переноса t_H и t_{OH} близки к нулю. Установлено, что в растворах с $\beta=1$ при концентрации растворенного кислорода $0.45 \cdot 10^{-4}$ моль/ л прохождение предельного тока $6 \cdot 10^{-5}$ A/ см² приводит к резкому изменению pH^S уже начиная с $pH^0=3.8$ (кривая 4). Это означает, что в присутствии фонового электролита гидроксиообразование за счет катодного восстановления кислорода может быть достигнуто в растворах с более высокой кислотностью. Отмеченный эффект в заметной степени проявляется уже при $C = 0.01$ моль/ л KCl.

Расширение области pH^0 , в которой наблюдается существенное повышение основности приэлектродного слоя электролита, происходит и при увеличении толщины диффузационного слоя δ (кривая 5). При $\beta=1$ и $\delta=6 \cdot 10^{-2}$ см по мере повышения pH^0 скачок pH^S на 7 единиц pH происходит уже при значении pH исходного раствора, равном 3.0 (плотность тока $6 \cdot 10^{-5}$ A/ см²). Если благодаря насыщению раствора кислородом увеличить предельный ток до $6 \cdot 10^{-4}$ A/ см², в присутствии фонового электролита можно получить кривую 6, из которой следует, что в таких условиях резкое повышение pH^S приэлектродного слоя на 8 единиц pH возможно уже в растворах с $pH^0=2.5$.

Таким образом, результаты расчетов указывают на возможность существенного повышения основности прикатодного слоя электролита за счет электрохимического восстановления растворенного кислорода. Особенности влияния восстановления кислорода на зна-

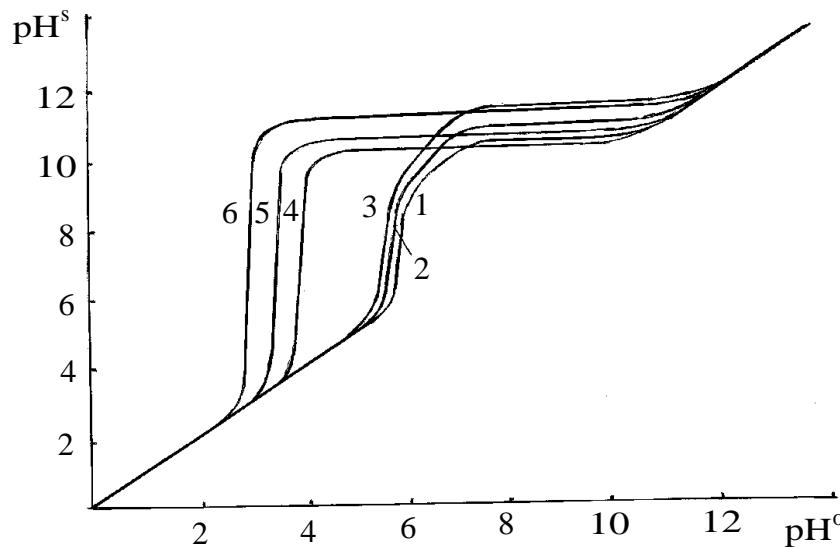


Рис. 1. Зависимость pH^S у поверхности электрода от pH^0 раствора при отсутствии (1-3) и в присутствии KCl (4-6) при плотности тока, A/ см²: $6 \cdot 10^{-5}$ (1, 2, 4, 5) и $6 \cdot 10^{-4}$ (3, 6) и толщине диффузационного слоя, см: 0.02 (1, 3, 4, 6) и 0.06 (2,5). Содержание KCl 0.01 моль/ л.

чение pH приэлектродного слоя можно пояснить с использованием известных представлений о массопереносе вблизи электрода. Особый интерес представляет выяснение природы влияния на pH^S инертного электролита (KCl). На наш взгляд, такое влияние обусловлено изменением вклада в суммарный массоперенос миграционного потока. При отсутствии в достаточном количестве KCl в приэлектродном слое формируется градиент потенциала, который способствует подводу к поверхности электрода протонов и отводу гидроксидных ионов от электрода. И то, и другое препятствует накоплению вблизи электрода ионов OH⁻, и поэтому подщелачивание электролита происходит в относительно небольшой степени и только в растворах с pH⁰, близким к 6.0. В присутствии KCl миграционные потоки H⁺ и OH⁻ близки к нулю, и их перенос осуществляется только за счет градиентов концентрации. Поэтому в таких случаях становится возможным резкое повышение pH^S даже в относительно кислых растворах. Подобным образом можно объяснить и влияние толщины диффузационного слоя. Действительно, при более высоких значениях δ отвод OH⁻ и подвод H⁺ затрудняются, поэтому создаются более благоприятные условия для накопления ионов OH⁻ в приэлектродном слое.

Общие закономерности в изменении основности приэлектродного слоя в условиях катодного восстановления кислорода подобны установленным при исследовании катодного выделения водорода [2]. Можно полагать, что, как и в случае выделения водорода, в определенных условиях подщелачивание электролита должно приводить к образованию на поверхности электрода оксидных и гидроксидных слоев. На опыте это продемонстрировано при исследовании процесса формирования на поверхности катода слоев ZnO из растворов, содержащих соли цинка [9]. По нашему мнению, разработанная модель может быть полезной как при направленном формировании таких слоев, так и при извлечении ряда катионов из растворов, подлежащих очистке. Изложенные здесь представления можно будет, по-видимому, положить в основу объяснения ряда явлений, которые в литературе рассматриваются как "дофазовое осаждение" металлов, "катодное растворение" и катодная пассивация металлов [5]. На практике разработанная математическая модель сможет быть использована при разработке комбинированных методов электрохимической (катодной) защиты металлов от коррозионного разрушения.

Литература

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика. Пер. с нем. М.: Химия, 1967. 856 с.
2. Кублановский В.С., Городынский А.В., Белинский В.Н., Глущац Т.С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. Киев: Наук. думка, 1978. 210 с.
3. Ткаленко Д.А. Макрокинетика катодных процессов в гидроксидных и нитратных расплавах. Киев: Наук. думка, 1993. 172 с.
4. Кублановский В.С., Городынский А.В., Потоцкая В.В. Журн. физ. химии. 1973. Т.47. №2. С.452-454.
5. Ткаленко М.Д., Мазанко С.А., Проценко А.В., Ткаленко Д.А. Труды Третьей международной конференции "Проблеми корозії та протикорозійний захист конструкційних матеріалів". Львов. 1996. С.222-224.
6. Ткаленко Д.А., Чмиленко Н.А., Ткаленко М.Д. Докл. НАН Украины. 1996. №6. С.118-120.
7. Ткаленко М.Д. Концентрационные изменения в приэлектродном слое электролита и их влияние на параметры электрохимических систем. Дис... канд.хим. наук: 02.00.05. Киев: НТУУ "КПИ". 2000. 145 с.
8. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И. Механизм и кинетика электровосстановления кислорода на металлических электродах. Электрохимия (Итоги науки и техники). М: ВИНИТИ. 1981. Т.17. С.42-85.
9. Peulon S., Lincot D. J. Electrochem. Soc. 1998. V.145. No.3. P.864-874.
10. Кукушкина И.А., Жутаева Г.В., Штейнберг Г.В., Багоцкий В.С. Электрохимия. 1976. Т.12. №1. С.38-42.
11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1975. 568 с.

Поступила в редакцию 20 апреля 2001 г.

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). M.D.Tkalenko, V.S.Kublanovsky, D.A.Tkalenko, A.A.Kolomiets. Electrolyte concentration variations at electrode during cathodic oxygen reduction in aqueous solutions.

The technique of calculating the changes in the pH^S of electrode-adjacent electrolyte layer in cathodic reduction of the dissolved oxygen is offered. The possibility of discontinuous rise of pH^S by 5-8 units is revealed as a result of oxygen reduction at a limiting current in relatively acidic aqueous solutions (pH⁰ 3). The influence of the inert electrolyte (KCl), of the thickness of the diffuse layer and of the current density on the pH^S of electrolyte is described. The ways of practical utilization of the developed technique are discussed.