

Г. О. Татарченко

## **ДИФФУЗИЯ АДсорбированных Веществ на Поверхности Платины в озонируемой кислой среде**

Рассмотрено влияние растворенного озона на диффузионные процессы в кислой среде в широкой области потенциалов. Показано, что на поверхности платины в присутствии озона изменяется состав кислородсодержащих адсорбированных веществ, что предопределяет существование разных механизмов восстановления озона.

В работах [1-3] исследовалось коррозионное поведение металлов в присутствии озона и, было установлено, что, с одной стороны, в кислых средах при равномерной и локальной коррозии, в частности межкристаллитной, действие озона за счет деполяризации может быть как защитным, пассивирующим, так и активирующим с переводом металлов в транспассивное состояние. С другой стороны, выявлено, что действие озона основано не только на деполяризации катодного процесса, но и на специфическом влиянии на кинетику анодного растворения металлов. В частности, определено, что озон снижает наводороживание металлов, взаимодействуя с водородом, диффундирующим из их объема, а также способствует растворению гидридов и этот эффект в 3-4 раза выше, чем в присутствии кислорода.

Поверхностная диффузия адсорбированных веществ на поверхности металлов играет важную роль в кинетике соответствующих электродных реакций, особенно важны они для молекулярных веществ, которые могут восстанавливаться на электроде, например, кислород, озон.

Цель работы изучить влияние растворенного озона на диффузионные процессы в кислой среде в широкой области потенциалов.

### **Методика эксперимента**

Потенциодинамические и потенциостатические исследования проводили в трехэлектродной стеклянной ячейке с помощью потенциостата П-5848 по стандартной методике со скоростью развертки потенциала 1,44 В/ч, значения потенциалов пересчитаны относительно н.в.э.

В качестве рабочего электрода использовали платину, перед снятием поляризационных кривых ее катодно активировали током плотностью  $10^3 \text{ A/m}^2$  в течение 3 мин. Рабочие растворы 10%-ный раствор серной кислоты марки «хч». Исследования проводились при температуре  $20^\circ\text{C}$ , которая поддерживалась при помощи термостата с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Озонировали среды путем, пропускания через рабочий объем ячейки озono-воздушной смеси со скоростью 1л/мин. Концентрация озона в газовой фазе составляла  $0,1 \text{ моль/м}^3$  и ее изменяли от нулевого значения до максимального. Для сравнения отдельно через рабочий объем ячейки продували кислород.

### **Результаты и обсуждение**

Согласно полученным катодным кривым на платиновом электроде в  $10\% \text{H}_2\text{SO}_4$  при барботации кислорода или озона (рис.1) можно выделить потенциалы, при которых на поляризационных кривых происходит резкое изменение плотностей токов, т.е. перегиб. Обычно такие точки связывают с

изменением контролирующей стадии реакций на электроде или выравниванию их скоростей.

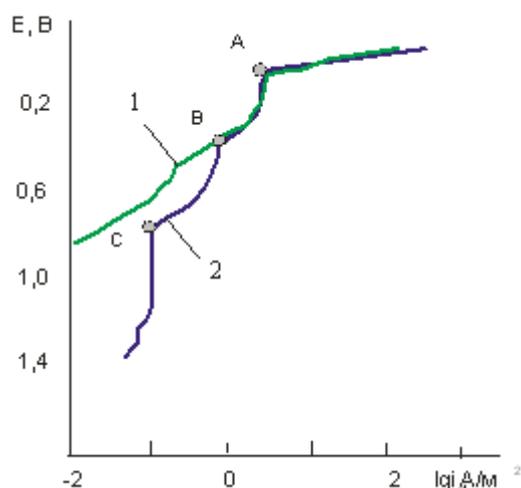


Рис. 1. Катодные кривые платины в 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при t = 20<sup>0</sup>C, с барботацией:  
1 – O<sub>2</sub>, 2 – O<sub>3</sub>

На катодной поляризационной кривой 1 (рис.1) таких перегиба два при потенциалах 0 В (точка А) и 0,35В (точка В), на кривой 2 при потенциалах 0 В, 0,35 В и 0,75В (точка С).

Перегиб поляризационной кривой в точке А соответствует переходу от реакций восстановления водорода в кинетическом режиме при потенциалах отрицательнее водородного нуля:



к реакциями восстановления кислорода и озона при потенциалах положительнее водородного нуля:



и ионизации водорода



Перегиб в точке В согласно литературным данным [4] соответствует реакциям восстановления кислорода, которые идут через две разные контролирующие стадии, но с одинаковыми скоростями, например, через образование OH<sup>•</sup> – радикалов и OH<sup>-</sup> - ионов. Вероятно, поэтому на поляризационной кривой платины в присутствии озона (рис.1, кривая 2) регистрируются две непродолжительные области предельных плотностей катодных токов, отличающихся на половину порядка ( $i_{1\text{пд}} = 2,70 \text{ A/m}^2$ ,  $i_{2\text{пд}} = 0,49 \text{ A/m}^2$ ).

Перегиб в точке С можно связать с восстановлением на поверхности электрода непосредственно озона, поскольку в присутствии кислорода, за счет его хемосорбции на поверхности электрода, регистрируются анодные токи, а в присутствии озона, за счет восстановления его на предельном токе, регистрируются катодные, причем и при потенциалах положительнее *Ox-Red* потенциала кислорода. Значение плотности предельного катодного тока на этом участке  $i_{3пр} = 0,16 \text{ A/m}^2$  и определяется замедленной стадией перехода электронов.

Плотность катодного тока, протекающего через электрод, прямо пропорционально количеству диффундирующего к электроду окислителя:

$$i_k = \frac{D \cdot n \cdot F}{\delta} (C_0 - C) \quad (5)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии,  $\delta$  - толщина диффузионного слоя (для спокойных состояний растворов среднее значение  $\delta = 0,075$  см);  $n$  - число электронов, участвующих в процессе разряда;  $F$  – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);  $C$ ,  $C_0$  – концентрация кислорода (озона), в объеме раствора и у поверхности катода соответственно. Предельная диффузионная плотность тока  $i_{пр}$  наблюдается при максимальном градиенте концентрации, т.е. при  $C = 0$ :

$$i_k = \frac{D \cdot n \cdot F}{\delta} C_0 \quad (6)$$

В растворе 10%-ной серной кислоты при барботировании как кислородом, так и озоном предельная плотность тока достигается в области потенциалов (0,00 ÷ 0,35)В и равна  $2,7 \text{ A/m}^2$ . Известно [5], что концентрация кислорода в воде при температуре 20 °С составляет  $2,2 \cdot 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup>, с учетом коэффициента растворимости кислорода в неорганических кислотах (для 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> он составляет 0,02 [6]), по формуле 2 можно рассчитать коэффициент диффузии кислорода. Здесь значение  $\delta$  брали равным 0,05 см с учетом перемешивания раствора за счет барботажа,  $n$  для кислорода равно 4 электронам.

Расчет коэффициента диффузии по значению предельного тока восстановления кислорода (участок на кривой 1 между точками А и В) дает значение  $1,94 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с, тогда как согласно [6] коэффициент диффузии кислорода в воде при  $t=20^\circ\text{C}$  равен  $1,86 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, что на порядок ниже, чем полученный результат. Здесь следует отметить, что в работе [7] были определены коэффициенты поверхностной диффузии электрохимически адсорбированных на платиновом электроде в 0,1 М растворе HCl атомов водорода и радикалов ОН они равны, соответственно,  $1,49 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с и  $1,65 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Следовательно, можно предполагать, что на участке АВ восстановление и кислорода, и озона на поверхности электрода идут преимущественно через образование активных форм кислорода, например, гидроксильных радикалов:



Кроме того известно [8], что при потенциале 0,35В достигаются максимальные токи окисления атомов водорода (4), что повышает термодинамическую вероятность протекания реакции (7) на поверхности

платины, которую в этой области потенциалов можно рассматривать как идеально поляризующийся электрод. Наличие шести неподелённых пар электронов у озона приводят к проявлению им нуклеофильных свойств, например, в реакциях озона с протоном:



способствуя разряду водорода с выделением энергии и облегчая выход электронов из металла.

Багоцким В.С. и сотрудниками исследовалось влияние хемосорбционных процессов на кинетику восстановления молекулярного кислорода в 1н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на гладком платиновом электроде [9]. Получены данные о значительном влиянии кислорода на процесс адсорбции водорода. На кривых зависимости равновесной адсорбционной емкости от потенциала по мере увеличения необратимо сорбированного кислорода на платине начинают формироваться пики. Вначале образуется первый пик при потенциалах  $0,1 \div 0,15 \text{ В}$ , соответствующий меньшей энергии связи водорода с поверхностью платины, а затем второй пик при потенциале  $0,25 \text{ В}$ , который четко проявляется при наличии значительных количеств кислорода в глубине платины.

В области потенциалов на участке  $BC$  зависимость логарифма плотности тока от потенциала линейная, что соответствует кинетическому контролю электродных реакций, т.е. определяется скоростью перехода электронов, тогда как в присутствии озона достигаются предельные катодные токи величиной  $0,49 \text{ А/м}^2$ , поскольку концентрация озона в растворе в условиях эксперимента составляла  $C_{\text{O}_3} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ , тогда как кислорода  $C_{\text{O}_2} = 18 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ . Коэффициент диффузии кислородсодержащих частиц для этого участка равен  $3,54 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ .

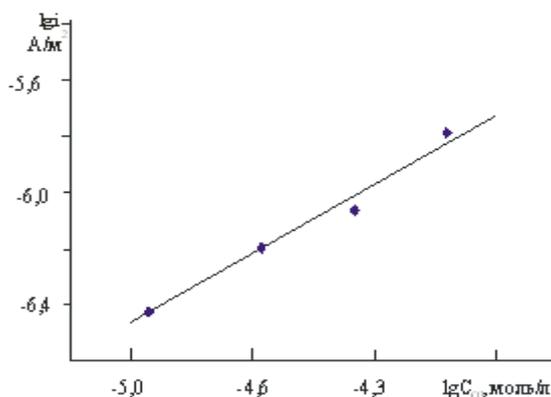


Рис. 2 Зависимость логарифма плотности токов на Pt от логарифма концентрации озона в растворе 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $E=E_{\text{ок}}$

Значение предельной плотности тока на участке катодной кривой положительнее точки  $C$  в присутствии озона равно  $0,16 \text{ А/м}^2$ , что почти на порядок ниже, чем в области потенциалов участка  $AB$ , тогда как в присутствии кислорода регистрируются анодные токи.

В литературе отсутствуют данные коэффициента диффузии озона. Если предположить, что предельный ток  $2,70 \text{ А/м}^2$  - это преимущественно ток восстановления кислорода, а на участке  $0,16 \text{ А/м}^2$  - преимущественно озона, то из соотношения:

$$D_{O_3} = \frac{D_1 C_1 n_1 i_2}{C_2 n_2 i_1} \quad (9)$$

можно рассчитать коэффициент диффузии озона, где  $D_1$  – коэффициент диффузии кислорода;  $C_1, C_2$  - концентрации кислорода, озона в растворе серной кислоты соответственно;  $n_1, n_2$  – число электронов, участвующих в реакции восстановления,  $i_1, i_2$  - предельные токи восстановления на участках  $BC$  и положительнее точки  $C$ .

Получена зависимость логарифма плотности токов на платине от логарифма концентрации озона в растворе 10% $H_2SO_4$  при потенциале близком к окислительно-восстановительному потенциалу в среде (рис.2), согласно которой можно определить, что значение  $\partial \lg i / \partial \lg C_{O_3}$  в этих средах практически одинаковая и равна 0,85, что соответствует порядку реакции восстановления озона равным единице.

Таким образом, если принять  $D_1 = 1,875 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  [5], концентрацию кислорода порядка  $9 \cdot 10^{-3}$  моль/л в газовой фазе, коэффициент растворимости в 10% $H_2SO_4$  - 0,02, для озона  $C_2 = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л и коэффициент растворимости – 0,2 (при условии, что озон получен из воздуха). Значения предельных катодных токов брали за вычетом доли озона  $(i - i_2) = (2,7 - 0,16) \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ . Расчеты по формуле (9) показывают величину коэффициента диффузии озона  $D_{O_3}$ , равную  $0,71 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ .

### Выводы

На основе экспериментального и теоретического изучения электрохимических процессов в присутствии растворенного озона на диффузионные процессы в кислой среде выявлено существование разных механизмов восстановления озона. Влияние озона на окислительно - восстановительные процессы в кислых средах предопределяется электродными реакциями с кислород-активными частицами, атомарным, молекулярным кислородом и озоном на поверхности металла в зависимости от потенциала.

При потенциалах отрицательнее 0,75 В, в основном, восстанавливается атомарный и молекулярный кислород. При потенциалах положительнее 0,75 В присутствует продолжительная область предельных катодных токов восстановления озона, коэффициент диффузии озона  $D_{O_3} 0,71 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , порядок реакции равен единице.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Татарченко Г. О. К вопросу о механизме действия озона на коррозию металлов // Физ.-хим. механика материалов. Спец. вып. – 2006. - № 5, т. 1. - С.133-137.
2. Татарченко Г. О. Кинетика электродных реакций окислительно-восстановительных процессов в присутствии озона // Вісник Харківського національного університету. -№ 648. - Сер. Хімія. - 2005. - Вип. 12. - С. 39-43.
3. Татарченко Г. О. Изучение катодных процессов в озонируемых сернокислых средах // Физ.-хим. механика материалов. Спец. вып. – 2000. – №1. - С. 93-98.

4. Механизм и кинетика электровосстановления кислорода на металлических электродах // Кинетика сложных электрохимических реакций / под ред. Казаринова В. Е. - М., 1981. – 312 с.
5. Жук Н. П. Коррозия и защита металлов. Расчеты / Н. П. Жук. - М : Машгиз, 1957. – 291с.
6. Разумовский С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. – М. : Наука, 1974. – 322 с.
7. Маричев В. А. Исследование контактного электросопротивления платины в водных растворах // Защита металлов. - 2002. - Т. 38, № 5. - С. 488-495.
8. Михайловский Ю. Л. Зависимость скорости разряда ионов водорода от природы и концентрации окислителей при коррозии металлов в кислых средах / Ю. Н. Михайловский, А. И. Маршаков, В. М. Попова [и др] // Защита металлов. – 1989. – Т. 25, № 6. – С. 897-904.
9. Лукьянычева И. И Влияние хемосорбционных процессов на кинетику восстановления молекулярного кислорода и другие реакции на платине / И. И. Лукьянычева, Л. А. Фокина, Н. А. Шумилова [и др] // Электрохимия. – 1978. – Т. 14, №3. – С. 389-395.