

Список літератури: 1. *Антропов Л.І.* Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 540 с.;
2. *Делимарский Ю.К.* Электрохимия ионных расплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

Поступила в редколлегию 13.04.08

УДК 541.18:541.136

В.Г. НЕФЕДОВ, докт. техн. наук, **Д.В. БОНДАРЬ**, ДВНЗ УДХТУ,
г. Днепропетровск

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ Н⁺ И ОН⁻-ИОНОВ В ТОНКИХ СЛОЯХ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ рН-МЕТРИИ

Методом рН-метрії і складання матеріальних балансів оцінена електропровідність тонких шарів електроліту на межі газ-рідина при електролізі води. Показано, що ефективна електропровідність може перевищувати питому в 1,5 – 25 разів.

Electrolytic conductivity in thin film on gas-liquid interface was investigated by method of pH measurement. It was show, effective electrolytic conductivity increase in 1,5 – 25 time.

В нашей предыдущей работе была показана аномально высокая электропроводность тонких слоев электролита при электролизе воды [1]. Условия проявления аномальной электропроводности было наличие поверхности раздела газ-жидкость и электролитическая генерация Н⁺ и ОН⁻ ионов. Для подтверждения существования аномально высокой электропроводности было целесообразно проведение экспериментов другим, независимым методом. Этим методом стал метод рН-метрии. Возможность применения метода обусловлено тем, что при электролизе воды изменение рН при электродного слоя происходит при разложении воды с образованием кислородных и водородных пузырей (возникает поверхность раздела газ-жидкость) и генерируются Н⁺ и ОН⁻ -ионы. Экспериментальное измерение рН приэлектродного слоя в кислых, солевых и щелочных растворах в широком диапазоне концентраций приведено в [2].

Для расчета подвижностей Н⁺- или ОН⁻-ионов были составлены матери-

альные балансы приэлектродных слоев электролита в растворах NaOH, H₂SO₄, Na₂SO₄. Материальный баланс по OH⁻-ионам при выделении водорода в растворе гидроксида натрия можно представить, как:

$$J_{EL} = J_{MIG} + J_{DIF} \quad (1)$$

где $J_{EL} = \frac{i}{F}$ – поток ионов, генерируемых электрохимически;

$J_{MIG} = \frac{i}{F} \cdot t_{OH^-}$ – поток миграции, $J_{DIF} = \frac{-\bar{D}_{OH^-} \cdot (C_0 - C_S)}{\delta_{OH^-}}$ – поток диффузии, C_0 – концентрация в объеме электролита; C_S – концентрация на поверхности электрода, $\bar{D}_{OH^-} = \frac{2RT\lambda_{OH^-}\lambda_{Na^+}}{F^2(\lambda_{OH^-} + \lambda_{Na^+})}$ – эффективный коэффициент

диффузии бинарного электролита; δ – толщина диффузионного слоя, t – число переноса.

Для электролита, состоящего из нескольких компонентов (например, Na₂SO₄+NaOH; Na₂SO₄+H₂SO₄), эффективный коэффициент диффузии рассчитывался, как [3]:

$$\bar{D}_{OH^-} = D_{OH^-} \left[1 - \frac{C_1(D_{OH^-} - D_{Na^+})}{\chi} \right] \quad (2)$$

$$\bar{D}_{OH^-} = -D_{OH^-} \frac{C_1(D_{OH^-} - D_{SO_4^{2-}})}{\chi} \quad (3)$$

где $\chi = (D_{Na^+} - D_{SO_4^{2-}})C_1 + (D_{Na^+} - D_{OH^-})C_2$; C_1, C_2 – концентрации соответствующих растворов.

Входящие в формулу для расчета потока диффузии толщины диффузионного слоя были определены экспериментально в диапазоне плотностей тока от 100 до 10000 А/м² с помощью системы индикаторных (ind) ионов и пересчитаны для H⁺- или OH⁻-ионов по формуле [4]:

$$d_{OH^-} = \frac{D_{OH^-}^{1/3}}{D_{OH^-}^{1/3}} \cdot d_{ind} \quad (4)$$

Рассчитанные величины подвижностей ионов $\lambda_{OH^-}^{CALC}$ при разных плотностях тока усреднялись, сравнивались с приведенными в справочниках для соответствующих концентраций $\lambda_{OH^-}^T$ и на этом основании рассчитывались коэффициенты прироста электропроводности:

$$K_{\ominus} = \frac{\lambda_{OH^-}^{CALC}}{\lambda_{OH^-}^T} \quad (5)$$

Расчет электропроводности производился численно. Полученные данные использовались для определения коэффициентов прироста электропроводности (5). Зависимость коэффициентов прироста электропроводности от концентрации раствора, при выделении кислорода и водорода показаны на рисунке А и Б.

Можно отметить, что для выделения кислорода и водорода величина прироста коэффициента электропроводности больше единицы во всем диапазоне концентраций, что подтверждает существование механизма аномальной проводимости электролита на границе газ-жидкость, обнаруженного нами при кондуктометрических исследованиях. При этом прирост электропроводности всегда больше при выделении водорода и OH^- -ионов. Форма зависимости $K_E = f(C)$ отличается. В данной работе наблюдается увеличение коэффициента K_E при уменьшении концентрации и при увеличении плотности тока в разбавленных растворах. Возможно, разница объясняется тем, что свойства поверхности газ-жидкость в стационарном состоянии и в момент формирования отличаются [6]. Можно также предположить, что при больших плотностях тока и быстром росте пузырей расширяющийся поверхностный слой раствора обедняется ионами. В разбавленных растворах концентрация ионов у поверхности раздела газ-жидкость приближается к нулю. При этом структура воды почти не искажается гидратированными ионами, что обеспечивает максимально возможную скорость переноса H^+ - и OH^- -ионов [1].

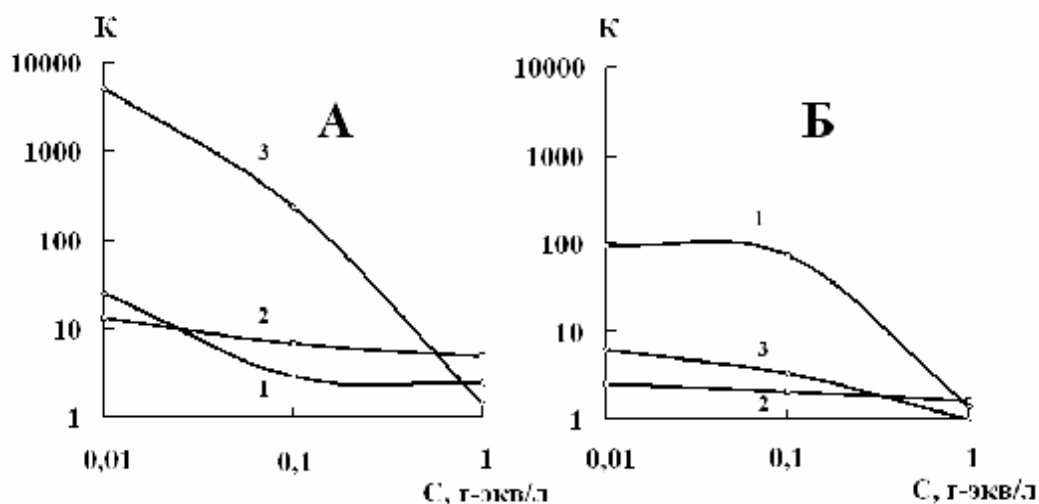


Рисунок – Зависимость коэффициента прироста удельной электропроводности от концентрации раствора.

А – выделение водорода, Б – выделение кислорода

1 – NaOH, 2 – Na₂SO₄, 3 – H₂SO₄.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований, проект № Ф25/561-2007.

Список литературы: 1. Нефедов В.Г., Зюбенко Т.О. Влияние поверхности раздела «газ-жидкость» на электропроводность раствора при электролизе воды. // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. – №. 15. – С. 119 – 122. 2. Нефедов В.Г., Наследников А.В. Об изменении pH приэлектродного слоя и его влиянии на зарядку пузырьков при электролизе воды // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 1991. – № 1. – С. 236 – 239. 3. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976. – 592 с. 4. Нефедов В.Г., Серебринский В.М., Ксенжек О.С. Массоперенос к газовыделяющему электроду. // Электрохимия. – 1989. – Т. 23, № 10. – С. 1382 – 1386. 5. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика – М.: Физматгиз, 1959. – 700 с. 6. Кочурова Н.Н., Русанов А.И. Поверхностные свойства воды с неравновесной структурой поверхности // В сб. Поверхностные силы в тонких пленках. – М.: Наука, 1979. – 234 с.

Поступила в редколлегию 14.04.08.