

КІНЕТИКА ВИДІЛЕННЯ КИСНЮ НА ОСТА В СУЛЬФАТНИХ РОЗЧИНАХ

Муратова О.М., Шапорєв П.В.

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут», м. Харків

Показано, що при 333 К на оксидному свинцевотитановому покритті (ОСТП) мало зношеного аноду в розчинах H_2SO_4 ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,05 \dots 11,68$ моль·дм⁻³) перебігає лише процес виділення кисню. Вольтамперна залежність перебігу анодного процесу вказує на вплив концентрації H_2SO_4 та анодного потенціалу на кінетику виділення кисню в цих умовах.

Для всього діапазону концентрацій H_2SO_4 , в області малих густин струму спостерігається ділянка з нахилом в 130 мВ.

Концентрація H_2SO_4 на цій ділянці не впливає на кінетику процесу, що узгоджується з літературними даними для платини. Залежність перенапруги виділення кисню від густини струму на цій ділянці описується рівнянням $\eta_{\text{O}_2} = 1,107 + 0,130 \lg i$.

Нульовий порядок за рН і відсутність впливу концентрації H_2SO_4 вказує, що найбільш імовірним механізмом виділення кисню для цієї ділянки є розряд води $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$, яка переноситься до аноду у складі гідратованих іонів сульфатної кислоти.

Прямолінійні тафелівські ділянки в області високих густин струму можна розділити на дві групи в залежності від концентрації H_2SO_4 (моль·дм⁻³): 0,05...2,5 та 5,0...11,67.

Для першої групи прямолінійних ділянок коефіцієнти b рівняння Тафеля $\approx \frac{2,3RT}{F}$ при 333 К. $\frac{\Delta \eta_{\text{O}_2}}{\Delta \lg C_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \approx 60$ мВ, що дорівнює $\frac{2,3RT}{F}$ при

333 К. Таким чином, залежність перенапруги виділення кисню на ОСТП для 0,05...2,5 моль·дм⁻³ H_2SO_4 описується рівнянням

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

сумарній реакції $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$. Запропонований механізм узгоджується з першим порядком по OH^- і гальмуванням швидкості виділення кисню зі збільшенням концентрації H_2SO_4 .

Перегин у ході поляризаційних залежностей процесу виділення кисню з розчинів H_2SO_4 з концентрацією 5,0...11,67 моль·дм³ обумовлений досягненням ТНЗ для ОСТП. При потенціалах, які перевищують ТНЗ на поверхні оксидного покриття відбувається адсорбція сульфат-іонів, що і гальмує процес виділення кисню.