

Галина ТАТАРЧЕНКО¹, Константин ЧЕРКАС².

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ОЗОНИРУЕМОМ РАСТВОРЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ.

¹*Северодонецкий технологический институт*

*Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля,
пр. Советский 59а, Северодонецк 93406, Украина.*

E-mail: tatarchenko@sti.lg.ua, тел .(06452)290-23

²*Северодонецкое государственное производственное предприятие*

«Объединение «Азот», ул. Пивоварова 5, Северодонецк 93412, Украина

E-mail: nior@sdtcom.lg.ua , тел.(06452)9-2855.

Galina TATARCHENKO¹, Konstantin CHERKAS².

REDUCTION PROCESSES ON THE PLATINUM ELECTRODE IN THE OZONIZED SOLUTION OF THE ACETIC ACID.

¹*Severodonetsk technological institute
of the East-Ukrainian national university of a name of Vladimir Dal,
93406, Severodonetsk, Lugansk region, Soviet avenue, 59 a.*

E-mail:tatarchenko@sti.lg.ua , (06452)290-23.

²*Severodonetsk state production enterprise “Association Azot”
index 93400, town of Severodonetsk, Luganskaya region, Pivovarov street 5*

ABSTRACT

Oxygen reaction proceeds through a line of consecutive stages, anyone their which may determine speed of all process. The mechanism of reactions of restoration of ozone, as well as for oxygen, is combined because of the big number of stages of reactions and participating intermediate particles which energy of adsorption changes with potential. On each of these stages total speed of reaction is influenced generally with the different and quite certain properties of an electrode material. The analysis of the mechanism of reactions of restoration of ozone will allow determining features and laws of influence of ozone on corrosion of concrete metals in more details.

It agrees the carried out researches in a solution of an acetic acid it is determined, that introduction of ozone more than on 1V displaces oxidation-reduction potential.

It is assumed, that ions of hydrogen in electrodes reactions is one of major factors at potentials (0,0-0,35) V. At potentials is more positive 0,6 V in electrodes reactions in the greater degree plays a role direct restoration of ozone and its interaction with metal with formation(education) of complexes MeO_3 .

KEY WORDS: *ozone, oxidation-reduction potential, solution of acetic acid, oxides film.*

Кислородная реакция протекает через ряд последовательных стадий, любая их которых может определять скорость всего процесса. Механизм реакций восстановления озона, как и для кислорода, сложен из-за большого числа стадий реакций и участвующих промежуточных частиц, энергия адсорбции которых изменяется с потенциалом. На каждой из этих стадий на суммарную скорость реакции влияют в общем случае разные и вполне определенные свойства электродного материала. Анализ механизма реакций восстановления озона позволит более детально определить особенности и закономерности влияния озона на коррозию конкретных металлов.

В работах [1-2] определено, что присутствие озона в 10% H_2SO_4 смещает суммарный равновесный процесс окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) в сторону более положительных потенциалов на 0,55 В по сравнению с кислородом; увеличение концентрации H_2SO_4 приводит к снижению влияния озона, ОВП смещаются в сторону отрицательных потенциалов. Поляризационные сопротивления, рассчитанные b_c и b_a 1,5 раза выше в присутствии озона, чем без него. Введение озона в растворы серной кислоты повышает вероятность протекания химической реакции, что обуславливает повышенную плотность токов обмена на платине при потенциалах (0,2 \div 1,1) В, было предположено, что восстановление озона сопровождается генерацией OH^- -ионов как промежуточных продуктов реакции.

Цель работы - определить природу и кинетические параметры катодных процессов, протекающие в приэлектродных слоях в присутствии озона растворе уксусной кислоты.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ.

Исследования проводили на платиновом электроде в водных растворе 5% уксусной кислоты. Поляризационные кривые снимали на Pt с помощью потенциостата П-5848 при скорости развертки 1,44 В/ч, при температуре 25° С. Платина невосприимчива к коррозии почти при всех значениях pH, только в области очень концентрированных кислых растворов и высоких окислительно-восстановительных потенциалах (в окислительных условиях) на диаграмме Пурбе [3] имеется зона коррозии, т.е. платину можно рассматривать, как идеально поляризуемый электрод. Образцы перед снятием поляризационных кривых катодно поляризовали 3 минуты током плотностью $i=10 \text{ A/m}^2$. Озонировали растворы путем пропускания через них озоно-воздушной смеси со скоростью 40 л/ч. Концентрация озона в газовой фазе составляла $10^{-6} \div 10^{-4}$ моль/л. Электрод сравнения – хлорсеребряный (потенциалы пересчитаны по шкале н.в.э.). На основании экспериментальных данных (плотностей токов и соответствующие им десятичных логарифмов) с помощью компьютерной программы, разработанной в табличном процессоре Excel, рассчитаны кинетические параметры a и b уравнения Тафеля: $\Delta E = a + b \cdot \lg i$ [4]

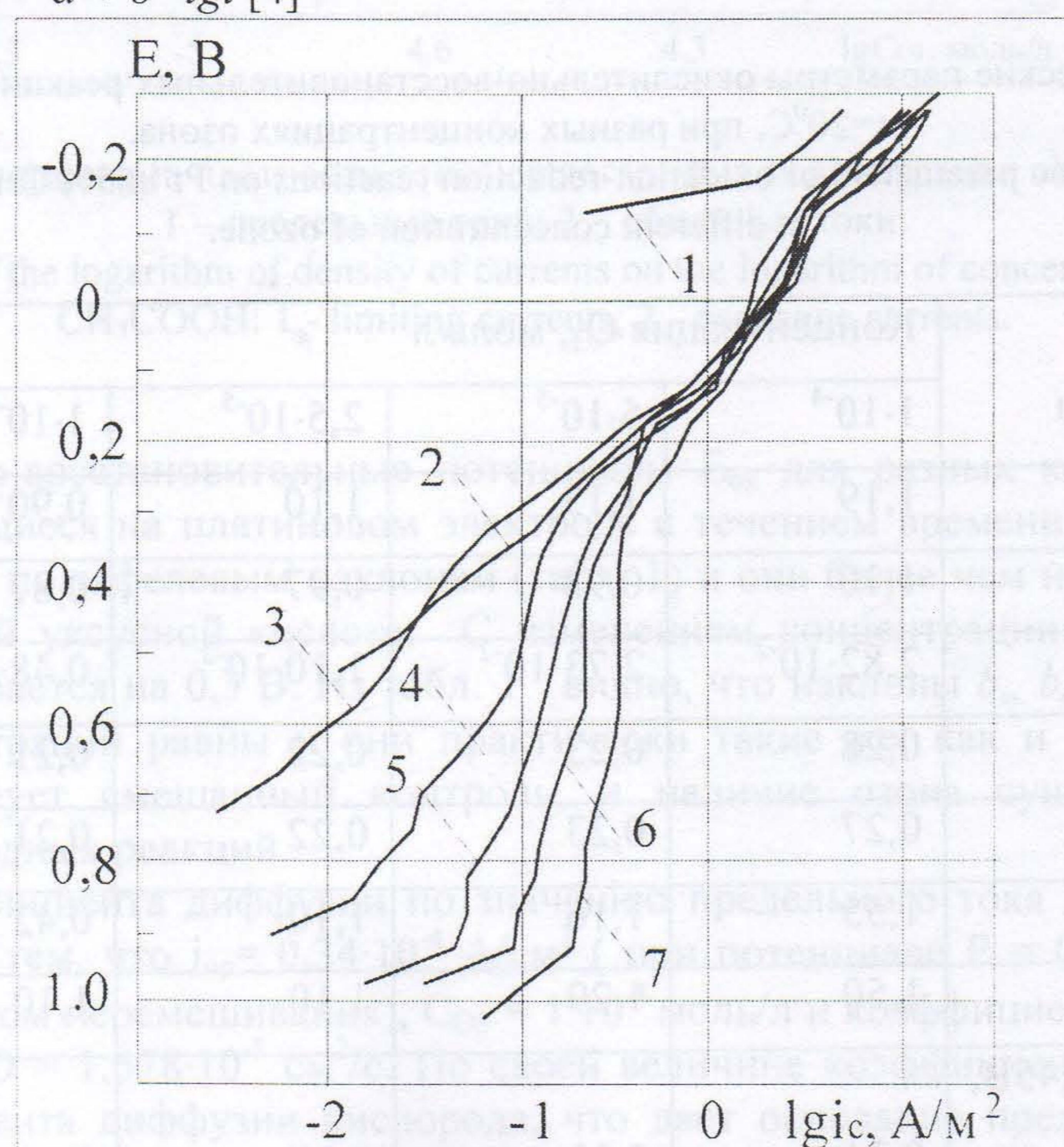
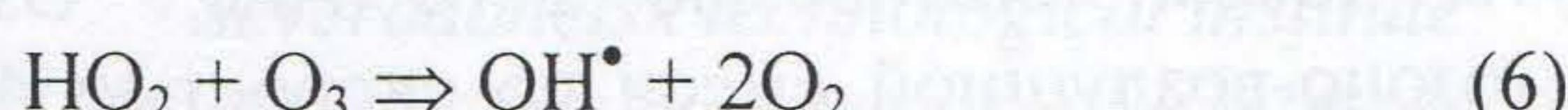
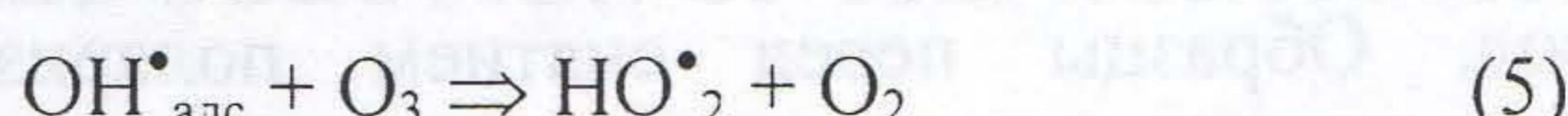
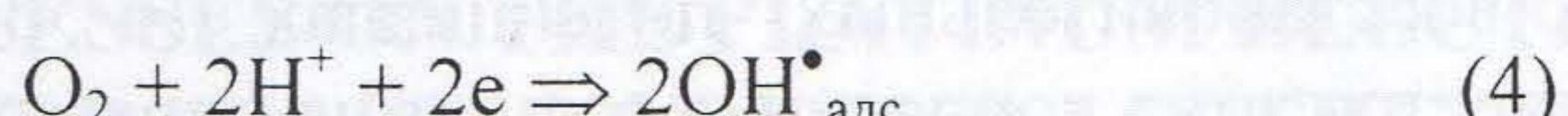
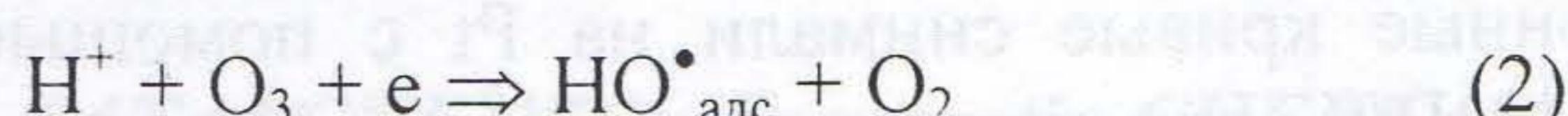


Рис.1. Катодные кривые в 5% CH_3COOH при 20° С: 1 – аэрированная, 2 – кислород, 3 – 7 озон разной концентрации C_{O_3} (моль/л): 4 - $1 \cdot 10^{-5}$, 5- $2,5 \cdot 10^{-5}$, 3- $1 \cdot 10^{-6}$, 6- $5 \cdot 10^{-5}$, 7 - $5 \cdot 10^{-4}$.

Fig. 1. Cathodes curves in 5% CH_3COOH at 20° С: 1 - aerated, 2 - oxygen, 3 - 7 ozone of different concentration C_{O_3} (mol/l): 3- $1 \cdot 10^{-6}$, 4 - $1 \cdot 10^{-5}$, 5- $2,5 \cdot 10^{-5}$, 6- $5 \cdot 10^{-5}$, 7 - $1 \cdot 10^{-4}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис.1 представлены катодные поляризационные кривые платинового электрода в 5%CH₃COOH аэрированном растворе, в присутствии кислорода и озона разных концентраций. Введение кислорода или озона в среду приводит к снижению перенапряжения выделения водорода на 0,1 В, наклон катодных кривых на участке (-0,3÷ -0,1) равен 0,12 В, что определяется основной реакцией выделения водорода. Катодные кривые имеет перегиб при потенциале -0,1 В, что соответствует изменению катодного контроля с водородной поляризацией на кислородную. При максимальных концентрациях озона существует тенденция достижения предельных катодных токов, вероятнее всего по кислороду. На этом участке кривой поляризационные кривые незначительно отличаются значениями плотностей токов и характеризуются увеличением наклона b_c от 0,18 с кислородом до 0,25 В с увеличением концентрации озона. Исходя из предложенных реакций восстановления озона [5] можно предпо-



ложить, что участие ионов водорода в приэлектродных реакциях является одним из основных факторов при потенциалах (0,0-0,35) В. Основное различие в ходе поляризационных кривых определяется активностью ионов водорода и окислительно-восстановительными реакциями кислорода и озона с участием водорода.

Таблица 1. Кинетические параметры окислительно-восстановительных реакций на Pt в 5% CH₃COOH, t=20⁰C, при разных концентрациях озона.

Table 1. Kinetic parameters of oxidation-reduction reactions on Pt in 5% CH₃COOH, t=20⁰C, at different concentration of ozone.

№	Параметры	Концентрация O ₃ , моль/л				
		1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	0
1	E _{ox} , В	1,19	1,13	1,10	0,90	-0,15
2	E _{расч} , В	1,10	0,98	0,97	0,87	-0,10
3	i _{обм.} , A/m ²	2,82·10 ⁻²	2,73·10 ⁻²	1,10·10 ⁻²	0,48·10 ⁻²	0,33·10 ⁻²
4	σ_c	0,28	0,23	0,22	0,21	0,12
5	σ_a	0,27	0,23	0,22	0,21	0,16
6	a_c	1,55	1,16	1,10	0,42	0,78
7	a_a	1,50	1,29	1,10	1,10	1,10
8	i _{пр.} , E=0,45B, A/m ²	0,34	0,22	0,13	0,11	-
9	C _{катод} , %	51	50	50	50	43
10	C _{анод} , %	49	50	50	50	57

Существенное различие в ходе поляризационных кривых начинается с потенциала 0,3 В, здесь на электроде достигаются предельные катодные токи $i_{\text{пр}}$, которые являются также диффузионными как и в случае растворов серной кислоты [1], т.к. они возрастают с увеличением интенсивности перемешивания. Продолжительность области $i_{\text{пр}}$ растет с ростом концентрации озона, значения $i_{\text{пр}}$ изменяются в пределах одного порядка (табл.1). Зависимость $\partial \lg i_{\text{пр}} / \partial \lg C_{\text{O}_3} = 0,5$ (рис.2, кривая 1), в три раза ниже, чем в 10%-ном растворе серной кислоты.

В области 0,7-0,8 В отсутствует перегиб, так явно выраженный в растворах серной кислоты. Если считать, согласно литературным данным [3], что этот перегиб является полуволной восстановления H_2O_2 , то можно говорить, что в 5%-ном растворе уксусной кислоты эта реакция не является определяющей при данном потенциале. На кривых 6,7 (рис1) предельные катодные токи присутствуют до потенциала 0,6 В, а затем идет постепенное снижение плотности тока. Вероятно, что здесь в приэлектродных реакциях в большей степени играет роль непосредственное восстановление озона и его взаимодействие с металлом с образованием комплексов MeO_3 .

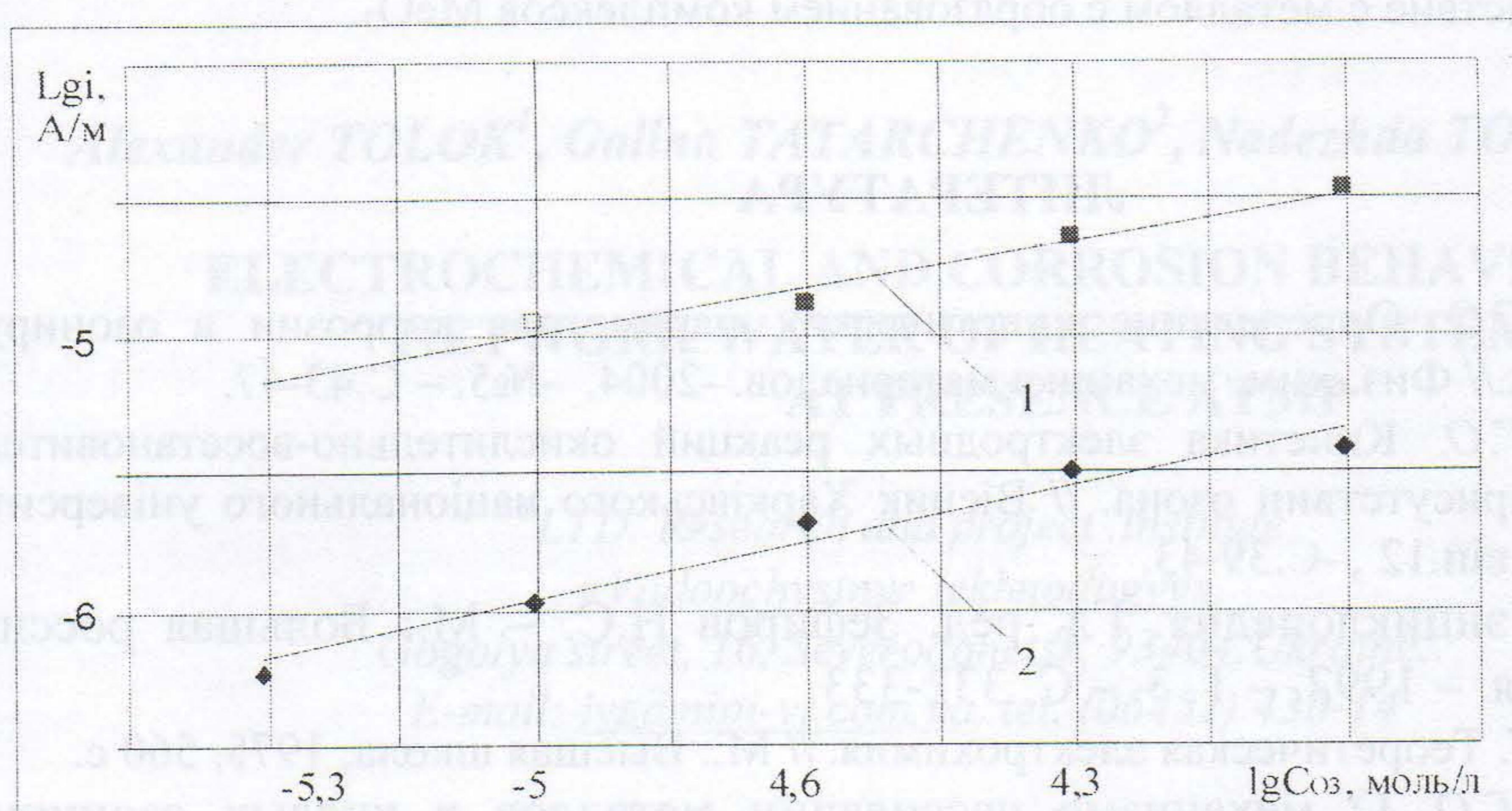


Рис.2. Зависимость логарифма плотности токов от логарифма концентрации озона в 5% CH_3COOH :
1 – предельные токи; 2 – обменные токи.

Fig.2. Dependence of the logarithm of density of currents on the logarithm of concentration of ozone in 5% CH_3COOH : 1 - limiting currents; 2 - exchange currents.

Окислительно-восстановительные потенциалы E_{ox} для разных концентраций озона в среде устанавливающиеся на платиновом электроде с течением времени хорошо совпадают с $E_{\text{расч}}$, рассчитанными по тафелевым наклонам (табл. 1) и они более чем на 1 В положительнее, чем в неозонируемой уксусной кислоте. С изменением концентрации озона в растворе на порядок E_{ox} увеличивается на 0,3 В. Из табл. 1 видно, что наклоны b_c , b_a в присутствии озона даже малых концентраций равны и они практически такие же, как и в 10% H_2SO_4 . Здесь, очевидно, присутствует смешанный контроль, и наличие озона существенно не меняет суммарной доли катодных реакций.

Расчет коэффициента диффузии по значению предельного тока $i_{\text{пр}} = (D \cdot n \cdot F \cdot C_{\text{O}_3}) / \delta$ при температуре 20° С с тем, что $i_{\text{пр}} = 0,34 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ (при потенциале $E = 0,45 \text{ В}$), $\delta = 8 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ (толщина слоя с учетом перемешивания), $C_{\text{O}_3} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ и коэффициент растворимости $\alpha = 0,28$ дает величину $D = 1,678 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. По своей величине коэффициент диффузии близок к значению коэффициента диффузии кислорода, что дает основание предполагать, что в этой области потенциалов идет преимущественно восстановление молекулярного кислорода, который образуется за счет распада молекул озона. Однако обменные плотности токов в 5% CH_3COOH по сравнению с кислородом $i_{\text{обм.}} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ А/м}^2$ увеличиваются на порядок $i_{\text{обм.}} = 2,82 \cdot 10^{-2} \text{ А/м}^2$ в присутствии озона. Следовательно, восстановление озона идет также через более активные кислородсодержащие частицы, образующиеся в приэлектродном слое.

Расчет обменных токов при разных концентрациях озона в 5%CH₃COOH (рис.2, кривая 2) показывает, что значения $i_{обм}$ в уксусной кислоте выше, чем в серной. Скорее всего это связано непосредственно с лучшей растворимостью озона в уксусной кислоте, т.е. большей концентрацией озона в растворе. При потенциалах положительнее 0,35 В участие ионов водорода минимально и молекулы озона образуют комплексы с металлом, выступая в качестве лиганда. Здесь же проявляется влияние анионов среды, являющихся активными конкурентами озона и кислороду.

ВЫВОДЫ

Согласно проведенных исследований в растворе уксусной кислоты определено, что введение озона более чем на 1В смещает окислительно-восстановительный потенциал.

Предположено, что ионы водорода в приэлектродных реакциях является одним из основных факторов при потенциалах (0,0-0,35) В. При потенциалах положительнее 0,6 В в приэлектродных реакциях в большей степени играет роль непосредственное восстановление озона и его взаимодействие с металлом с образованием комплексов MeO₃.

ЛИТЕРАТУРА

1. Татарченко Г.О. Определение кинетических параметров коррозии в озонируемых кислых средах.// Физ.-хим. механика материалов. -2004. -№5. – С.43-47.
2. Татарченко Г.О. Кинетика электродных реакций окислительно-восстановительных процессов в присутствии озона. // Вісник Харківського національного університету. - №648. хімія. - віп.12 , -С.39-43.
3. Химическая энциклопедия. Гл. ред. Зефиров Н.С. – М.: Большая российская энциклопедия. – 1992. – Т. 3. – С. 332-333.
4. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. // М.: Высшая школа, 1975. 560 с.
5. Татарченко Г.О. О механизме пассивации металлов в кислых озонируемых средах .// Физ.-хим. механика материалов.Спец-выпуск №2, Северодонецк, - 2001,- С.73-77.