

УДК 620.191

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОЗОНА НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНЫ

Г. О. ТАТАРЧЕНКО

*Технологический институт Восточно-украинского национального университета  
им. Владимира Даля, Северодонецк*

Изучены окислительно-восстановительные процессы в озонируемых растворах серной кислоты при разных температурах. Установлено, что изменение эффективной энергии активации в области потенциалов 0,75 В связано с переходом восстановления озона через активные формы кислорода, например, гидроксид-ионов, пероксида водорода, к непосредственному возобновлению на металле. Выявлено, что при низких температурах восстановление озона через пероксид водорода маловероятно.

**Ключевые слова:** озон, озono-кислородная деполяризация, окислительно-восстановительные процессы, эффективная энергия активации, платиновый электрод.

На кинетику и механизм реакции электровосстановления озона влияют природа электрода – электрокатализатора (т.е. его поверхностная, электронная или химическая структуры) и состояние его поверхности (наличие прочно адсорбированных промежуточных или посторонних частиц). Особенно ощутимо на реакции озона, молекулярного кислорода и пероксида водорода воздействуют прочно связанные кислородсодержащие частицы, образовавшиеся на поверхности при разряде молекул воды или  $\text{OH}^-$ -ионов [1]. Только одновременно учитывая эти особенности, можно проанализировать механизм восстановления кислорода и установить факторы, каталитически влияющие на реакцию электровосстановления озона. Изменяя поверхностную концентрацию активных центров и прочность связи адсорбированных кислородсодержащих частиц, можно влиять на электрокаталитические свойства анодных материалов.

Исследование воздействия температуры представляет большой теоретический и практический интерес для процессов, протекающих во времени. Например, активацию восстановления кислорода с ростом температуры определяют разные факторы: с одной стороны, растворимость кислорода в 10%-й серной кислоте снижается по линейному закону [2]

$$C = -0,103 \cdot t + 7,18 \text{ (см}^3\text{/л)}, \quad (1)$$

а с другой – температурную зависимость коэффициента диффузии описывает уравнение

$$D = A \cdot e^{-Q/RT} \text{ (см}^2\text{/с)}, \quad (2)$$

т.е. изменению свойственна экспоненциальная зависимость.

Установлено [3], что растворимость озона в растворах серной кислоты (выше 5%) подчиняется закону Генри и с ростом температуры эта закономерность сохраняется. Низкую растворимость озона в воде [4] связывают со специфической сольватацией с растворителем, т.е. образованием гидратов озона с нарушением ее структуры. Предполагают, что в водных растворах озон вступает в реакцию с другими веществами в виде гидратированных молекул.

---

*Контактная особа:* Г. О. ТАТАРЧЕНКО, e-mail: tgo2003@mail.ru

Цель работы – изучить окислительно-восстановительные процессы с участием озона на поверхности платинового электрода в растворе серной кислоты при разных температурах.

**Методика экспериментов.** Платина невосприимчива к коррозии почти при всех значениях pH сред, только в очень концентрированных кислых растворах и при высоких окислительно-восстановительных потенциалах (в окислительных условиях) на диаграмме Пурбе [5] появляется зона коррозии, а следовательно, платину можно рассматривать как идеально поляризуемый электрод.

Исследовали при температуре 3; 20; 40; 60°C, которую поддерживали термостатом с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Потенциодинамические и потенциостатические поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата П-5848 при скорости развертки 1,44 V/h. Для этого платину предварительно катодно поляризовали 3 min током плотностью  $i = 10 \text{ A/m}^2$ . Рабочие растворы (10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) озонировали, пропуская озono-воздушную смесь со скоростью 40 l/h. Концентрация озона в газовой фазе составляла  $10^{-4} \text{ mol/l}$ . Значения потенциалов пересчитывали относительно нормального водородного электрода (н.в.э.). Эффективную энергию активации определяли из уравнения Аррениуса по значениям плотностей токов при заданных потенциале электрода и температуре среды.

**Результаты и их обсуждение.** С изменением температуры раствора серной кислоты поляризационные кривые, снятые на платиновом электроде, значительно смещаются. Отметим, что при 3°C отсутствует “катодная петля” (рис. 1a), а с ее повышением до 20°C появляется в области потенциалов (0,5÷0,7) V, где плотность катодного тока достигает  $8 \cdot 10^{-6} \text{ A/m}^2$ . При дальнейшем росте температуры размер “катодной петли” существенно возрастает и при 60°C преобладают катодные токи, “петля” исчезает, а соответственно, меняется характер приэлектродных реакций. Столь ощутимое изменение плотностей токов в зависимости от температуры свидетельствует о преобладающем диффузионном контроле.

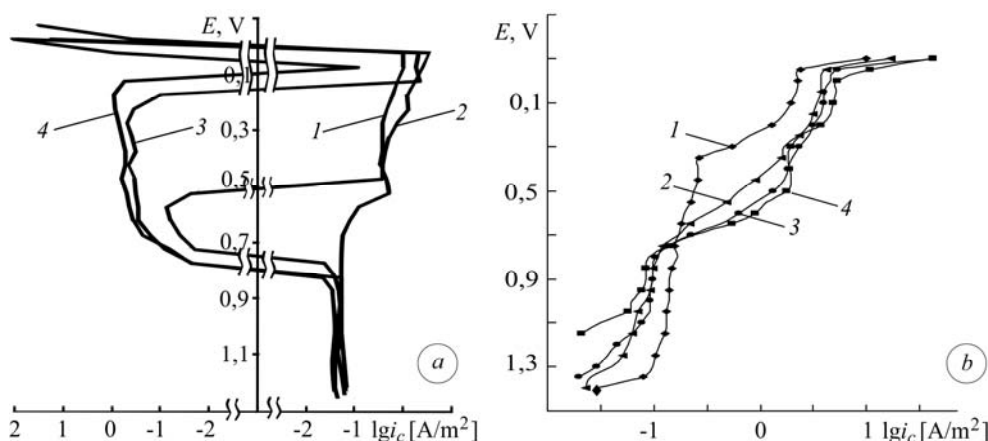


Рис. 1. Поляризационные кривые для платины, снятые в неозонированном (a) и озонированном (b) растворах 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1 – 3°C; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60°C.

Fig. 1. Polarization curves for platinum in nonozonized (a) and ozonized (b) 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions: 1 – 3°C; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60°C.

Окислительно-восстановительный потенциал  $E_{\text{ox}}$ , который устанавливается на электроде, с ростом температуры до 20°C не изменяется, а с ее повышением смещается на 0,15 V в область более положительных значений. Однако на поляризационных кривых при 40...60°C можно зарегистрировать два значения  $E_{\text{ox}}$ . Ин-

интересен также факт, что и значения анодных токов на платиновом электроде вблизи нулевого потенциала (относительно н.в.э.) с повышением температуры сначала растут, а затем снижаются, т.е. изменяются экстремально. Такой эффект достигается, когда на электроде последовательно протекают реакции, скорость которых зависит от температуры, т.е. с ее увеличением меняется лимитирующая стадия: это может быть возобновление или ионизация водорода и восстановление кислорода через водородные мостики [6, 7].

При барботировании раствора озоном потенциал  $E_{\text{ок}}$  смещается до 1,45 V (рис. 1b), катодные плотности токов достигают  $8,9 \cdot 10^{-5}$  A/m<sup>2</sup>. С ростом температуры значение  $E_{\text{ок}}$  смещается в отрицательную сторону и при 60°C становится равным 1,15 V.

Влияние температуры озонируемых растворов серной кислоты на катодные плотности токов не столь существенно, как неозонируемых сред. Озон способствует насыщению приэлектродного слоя кислородом, на участке (0,1÷0,6) V кривые для растворов с озоном и при повышенных температурах без него идут симбатно, что соответствует преимущественно кислородной деполяризации. Кроме того, в этих условиях озон не просто адсорбируется на поверхности электрода, а восстанавливается через активные формы кислорода.

На катодных кривых, снятых на платине в присутствии озона, можно условно выделить три участка различного электрохимического поведения: I – (0,0÷0,35) V; II – (0,35÷0,75) V; III – (0,75÷1,45) V. Отметим, что с ростом температуры на первом и втором участках плотность катодных токов увеличивается, но уже на третьем зависимость противоположная; потенциал  $E_{\text{ок}}$  смещается в отрицательную сторону; количество изломов на поляризационной катодной кривой изменяется от одного при 3°C до трех при 60°C.

Нужно отметить, что в серной кислоте четкий излом на поляризационной кривой при потенциале 0,75 V и 3°C отсутствует. Утверждают [6], что это связано с образованием пероксида водорода. Следовательно, можно предполагать, что при низких температурах восстановление озона через стадию формирования пероксида водорода маловероятно. При температуре, близкой к нулю, излом на поляризационной кривой зафиксирован вблизи потенциала 0,35 V; здесь достигается предельная катодная плотность тока  $1,3 \cdot 10^{-5}$  A/m<sup>2</sup>, регистрируемая при потенциалах, положительнее 0,9 V, и это максимальное значение, которое с повышением температуры снижается. Это связано с большей растворимостью озона и согласуется с предположением о непосредственном взаимодействии озона с поверхностью электрода [8].

Растворенный озон может ускорять катодную реакцию и увеличивать концентрацию растворенного кислорода в случае восстановления. В настоящее время предложено много кинетических реакций этого процесса. Почти во всех из них первой стадией считают образование на поверхности электрода адсорбированных кислородсодержащих частиц  $\text{OH}_{\text{ads}}$  или  $\text{O}_{\text{ads}}$  в результате разряда молекул воды или ионов  $\text{OH}^-$ . Например, схема Хорвата [9] реакций разложения озона такова:



Зависимость скорости разложения растворенного озона от температуры экспоненциальная и контролируется медленными реакциями (3) и (5), тогда как реакция (4) ведет к равновесию.

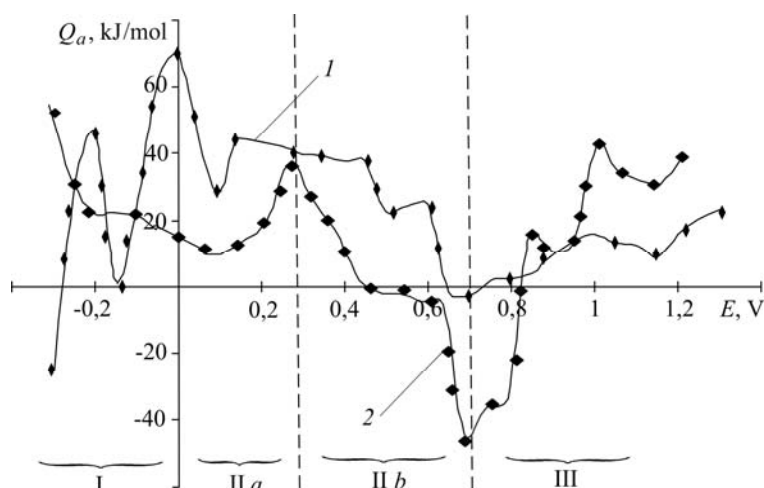
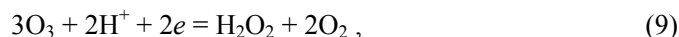
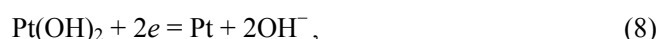
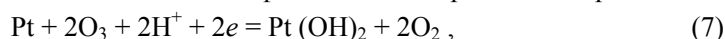


Рис. 2. Эффективные энергии активации  $Q_a$  (kJ/mol) платины при разных потенциалах в 10%  $H_2SO_4$ : 1 – без озона; 2 – с озоном.

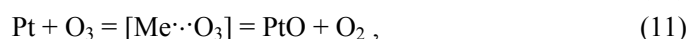
Fig. 2. Effective activation energies  $Q_a$  (kJ/mol) of platinum at different potentials in 10%  $H_2SO_4$  solution: 1 – nonozonized; 2 – ozonized.

При потенциалах, положительнее 0,75 V, на кривых, снятых в аэрированных растворах, зафиксированы анодные токи с изменением, в среднем, на половину порядка величины в диапазоне температур 30...60°C. В присутствии озона они остаются катодными и с ростом температуры снижаются. При потенциале 1,3 V в неозонируемой среде выявлен небольшой максимум, увеличивающийся с ростом температуры и связанный с растворением платины. Наклоны анодных кривых при потенциалах выше 1,5 V одинаковы для всех сред и условий. Следовательно, при высоких потенциалах различия в электрохимическом поведении платины незаметны.

Расчитанные значения эффективной энергии активации  $Q_a$  (рис. 2) свидетельствуют о кинетическом контроле на участке IIa, однако, начиная с потенциала 0,3 V ее значения резко снижаются и при потенциалах (0,50÷0,75) V принимают условно отрицательные значения. Этот факт связан с торможением реакций



началом хемосорбции кислорода, а далее – с адсорбцией озона и каталитическим его распадом



а значит, с выделением дополнительной энергии, что приводит к изменению состояния поверхности электрода, например, комплексообразованию.

## ВЫВОДЫ

На основе результатов экспериментального и теоретического изучения электрохимических процессов в присутствии озона установлено, что с ростом температуры изменяется скорость реакций восстановления озона, а следовательно, лимитирующая стадия. При потенциалах, соответствующих активному состоянию поверхности металла, реакция образования оксидов будет заторможена,

протекают, в основном, реакции химического восстановления и анодного растворения. Однако, начиная с потенциала 0,75 V, адсорбция молекул озона становится диссоциативной и пассивирующей. Изменение значений кажущейся энергии активации в области потенциалов 0,75 V связано с переходом от восстановления озона через активные формы, например, гидроксид-ионов, пероксида водорода, к непосредственному его восстановлению на металле.

*РЕЗЮМЕ.* Вивчено окисно-відновні процеси в озонованих розчинах сірчаної кислоти за різних температур. Встановлено, що зміна ефективної енергії активації в області потенціалів 0,75 V пов'язана з переходом відновлення озону через активні форми кисню, наприклад, гідроксид-іонів, пероксиду водню, до безпосереднього відновлення на металі. Виявлено, що при низьких температурах відновлення озону через пероксид водню малоімовірне.

*SUMMARY.* The redox processes in ozonized solutions of sulphuric acid at different temperatures is studied. It is found that the change of effective activation energy within the potential range 0.75 V is caused by the transition of ozone reduction through the active oxygen forms, for example, ion-hydroxide, hydrogen peroxide, to the immediate reduction on the metal. It is established that at low temperatures of oxygen reduction via hydrogen peroxide is low-probable.

1. Дамьянович А. Механизм и кинетика реакций кислородного электрода. Современные проблемы электрохимии. – М.: Мир, 1971. – С. 345–446.
2. Тюпало Н. Ф., Бернашевский Н. В., Степанян А. А. Растворимость озона в серной кислоте // Журн. прикл. химии. – 1978. – **52**, № 3. – С. 700–702.
3. Леванов А. В., Кусков И. В., Зосимов А. В. Растворимость и кинетика гибели озона в водных растворах серной и фосфорной кислот // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2002. – **43**, № 5. – С. 286–287.
4. Жук Н. П. Коррозия и защита металлов. Расчеты. – М.: Машгиз, 1957. – 332 с.
5. Туфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и чистых металлов. – М.: Металлургия, 1973. – 351 с.
6. Механизм и кинетика электровосстановления кислорода на металлических электродах // Кинетика сложных электрохимических реакций / Под ред. В. Е. Казаринова. – М.: 1981. – 312 с.
7. Маршаков А. И., Михайловский Ю. Н. Влияние кислорода и кислородсодержащих окислителей на скорость активного растворения металлов в кислых средах // Электрохимия. – 1994. – **30**, № 4. – С. 536–543.
8. Татарченко Г. О. Кинетика электродных реакций окислительно-восстановительных процессов в присутствии озона // Вісник Харківськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – № 648, вип. 12(35). – С. 39–43.
9. Horváth M., Bilitzky L., Hüttner J. Ozone. – Budapest: Elsevier, 1985. – 350 p.

Получено 26.11.2012