

В.Г. Нефедов, В.П. Куприн

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ *

Исследовано влияние природы, состава электролита и поверхностно-активных веществ на размеры кислородных и водородных пузырей, выделяющихся при электролизе воды. В качестве электролитов использовались растворы NaOH, Na₂SO₄ и H₂SO₄ в диапазоне концентраций от 0.01 до 2 г-экв/л с добавками анионных, катионных и неионогенных поверхностно-активных веществ.

В условиях, близких к равновесным, отрывные размеры газовых или паровых пузырей описываются формулой:

$$d = \sin\Theta' \sqrt{\frac{\sigma_{GL}}{g(\rho_L - \rho_G)}}, \quad (1)$$

где d — отрывной диаметр пузыря; σ_{GL} — поверхностное натяжение границы газ—жидкость; g — ускорение силы тяжести; ρ_L — плотность жидкости; ρ_G — плотность газа; Θ' — краевой угол смачивания.

Поскольку плотности растворов в диапазоне концентраций до 2 М отличаются незначительно и во много раз больше плотности газа, а ускорение силы тяжести есть величина постоянная, наиболее значимыми переменными в формуле (1), влияющими на размеры пузырей, являются величина краевого угла смачивания и поверхностное натяжение растворов.

Влияние отклонения потенциала электрода от точки потенциала нулевого заряда на величину краевого угла смачивания и отрывные размеры пузырей рассмотрено в нашей статье [1]. Целью данной работы является анализ применимости формулы (1) для определения размеров пузырей в диапазоне плотностей тока 10^2 — 10^4 А/м² в растворах разного состава и концентрации, а также величины поверхностного натяжения.

Для экспериментов использовались растворы NaOH, Na₂SO₄ и H₂SO₄ концентрацией 2 л, 0.1 и 0.01 н. Кислород и водород выделялись на торцевом платиновом электроде диаметром 0.5 мм. Методика подготовки электрода приведена в работе [1]. Средние отрывные размеры пузырей оценивали, проводя микрофотосъемку при 50-кра-

тном увеличении и анализируя их распределение по размерам [2].

Поверхностное натяжение растворов неорганических веществ в большинстве случаев равно 73—85 мН/м и незначительно меняется с ростом концентрации. Поэтому при определении влияния поверхностного натяжения к упомянутым электролитам дополнительно вводили поверхностно-активные вещества (ПАВ) разной природы: катионоактивные — цетилпиридиний хлорид (C₆H₅N⁺—C₁₆H₃₃)⁺Cl⁻, анионоактивные — додецилсульфат натрия C₁₂H₂₅OSO₃⁻Na⁺ и неионогенные — оксиэтилированный на 12 молей додециловый спирт C₁₂H₂₅-O(-CH₂-O-CH₂)₁₂H. Все растворы предварительно очищали методом пузырьково-пленочной экстракции (ППЭ) [3] и готовились из фиксгалов, содержащих 0.1 г ПАВ.

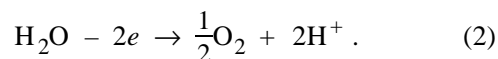
Для измерения поверхностного натяжения использовали метод капиллярного втягивания Вильгельми. Двумерное давление измеряли с помощью предварительно обожженной шероховатой пластинки, подвешенной к электронным весам Sartorius-325. Применяемый для определения поверхностного натяжения метод Вильгельми относится к статическим. При образовании и росте пузырей происходит перемещение и резкое увеличение поверхности раздела газ—жидкость, а сам процесс протекает довольно быстро и для регистрации следовало бы применить динамические методы. Однако приведенные в работе [4] данные по оценке поверхностного натяжения воды с добавкой додецилсульфата натрия методом Вильгельми и методом счета капель отличаются всего на 5—7 мН/м (10 %). В то же время использование электронных весов дает возможность регистрировать поверхностное натяжение с частотой в 1 с, что прибли-

* Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований, проект № Ф-25/194 2008.

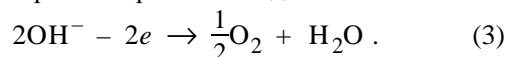
жает этот метод к динамическим.

В результате статистической обработки полученных фотоснимков было показано, что кривые распределения пузырей по размерам при выделении кислорода в кислоте и водорода в щелочи, а также обоих газов в сульфате натрия примерно соответствуют кривым распределения Гаусса во всем диапазоне плотностей тока. При выделении кислорода в щелочи и водорода в кислоте на кривых распределения при плотностях тока выше 4000 А/м² появляются дополнительные пики, образованные более крупными и более мелкими пузырями. Можно утверждать, что более крупные возникают в результате касания и ассоциации исходных пузырей [5], а мелкие могут смываться с электрода потоками раствора, возникающими при ассоциации. Отсутствие ассоциации водородных пузырей в щелочи, кислородных в кислоте и всех пузырей

в сульфате натрия можно объяснить их электрическим зарядением Н⁺ или ОН⁻-ионами, выделяющимися при электролизе воды, например:



Возникающие электростатические силы отталкивания препятствуют касанию и ассоциации пузырей. Напротив, при выделении водорода в кислой среде и выделении кислорода в растворе гидроксида натрия, кроме газов, образуется электро-нейтральная вода:



Электрического заряжения пузырей не происходит и создаются условия для их касания и ассоциации при достаточно плотном расположении на поверхности электрода.

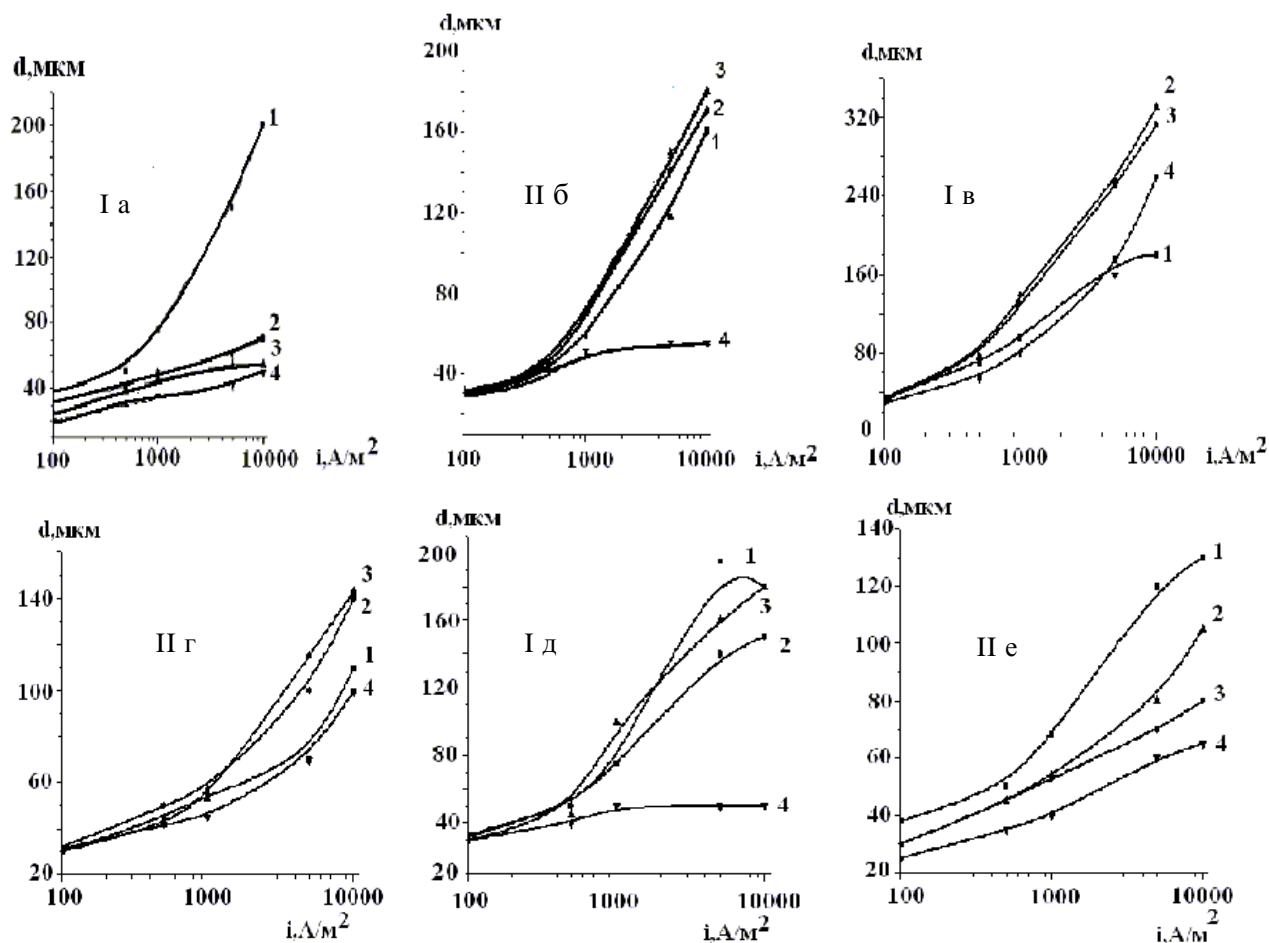


Рис. 1. Зависимость средних размеров кислородных (I) и водородных (II) пузырей, выделяющихся в растворах серной кислоты (а,б), сульфата натрия (в,г) и гидроксида натрия (д,е) от плотности тока. Концентрация электролита, г-экв/л: 1 — 2; 2 — 1; 3 — 0,1; 4 — 0,01.

Зависимости средних размеров пузырей, выделяющихся в растворах серной кислоты, сернокислого натрия и гидроксида натрия разных концентраций от плотности тока показаны на рис. 1. Из рисунка видно, что во всех растворах при выделении кислорода и водорода средние размеры пузырей увеличиваются с ростом плотности тока и уменьшаются с понижением концентрации, что не предусматривается формулой (1). Можно отметить также, что в растворах гидроксида натрия и сульфата натрия размеры кислородных пузырей значительно больше, чем водородных, при прочих равных условиях. В растворах серной кислоты диаметры кислородных пузырей в основном меньше, чем водородных.

Увеличение отрывных размеров пузырей с ростом плотности тока мы объясняем увеличением периметра прикрепления пузыря к электроду на стадии образования плоского зародыша газового пузырька, также зависящего от величины заряда возникающей поверхности раздела фаз [6, 7].

Относительно небольшие отрывные размеры пузырей, образующихся в разбавленных растворах с малой электропроводностью, можно объяснить высокой напряженностью электрического поля:

$$E = \frac{i}{k}, \quad (4)$$

где i — плотность тока; k — удельная электропроводность раствора, и значительной по величине отрывной силой электрической природы, действующей на пузыри [8, 9]:

$$F = qE, \quad (5)$$

где q — электрический заряд газовых пузырей в момент выделения на электродах.

Влияние природы газа, как и в случае ассоциации, проявляется через электрическое заряджение пузырей H^+ и OH^- ионами, образующимися при выделении кислорода и водорода.

Приведенные на рис. 1 размеры кислородных и водородных пузырей при одинаковых плотностях тока были соотнесены с природой и концентрацией электролита. В связи с большим диапазоном концентраций (примерно два порядка) зависимость размеров пузырей была перестроена от логарифма концентрации. При этом были выявлены некоторые общие закономерности, которые из-за ограничения объема статьи мы представляем в виде схемы, приведенной на рис. 2. Из рисунка видно, что при маленькой концентрации размеры пузырей невелики и наблюдается тенденция

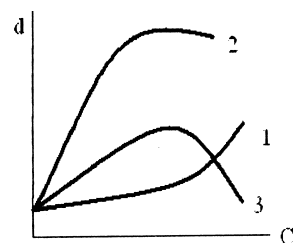


Рис. 2. Форма зависимости размеров пузырей от концентрации раствора при постоянной плотности тока: 1 — водород в кислоте, кислород в щелочи; 2 — кислород в кислоте, щелочи; 3 — кислород и водород в сульфате натрия.

к резкому увеличению их размеров с ростом плотности тока (кривые 1–3); при выделении водорода в кислоте и кислорода в щелочи зависимости размеров пузырей от концентрации электролита подобны и описываются кривой 2; при выделении кислорода в кислоте и водорода в щелочи зависимости диаметров пузырей от концентрации также подобны (кривая 1), при этом размеры меньше, чем при выделении водорода в кислоте и кислорода в щелочи; при электролизе сульфата натрия форма зависимости и кислородных, и водородных пузырей от концентрации электролита одинакова — кривые имеют максимум при концентрациях 0.1–0.5 г-экв/л (кривая 3).

Для оценки влияния поверхностного натяжения на отрывные размеры пузырей к исходным растворам были добавлены поверхностно-активные вещества.

ПАВ могут адсорбироваться на поверхностях раздела фаз газ—жидкость и электрод—жидкость, изменяя как поверхностное натяжение границы газ—жидкость, так и величину краевого угла смачивания. Для оценки условий сорбции—десорбции ПАВ на поверхности электрода границу раздела металл—раствор представим электрической моделью в виде двух параллельно соединенных конденсаторов. Между обкладками одного из них находятся молекулы воды, у другого — органические молекулы. Для этого случая Фрумкин [10] получил следующее выражение зависимости энергии двойного конденсатора W_E от потенциала раствора:

$$W_E = 0.5(C_0 - C')\phi^2 + C'\phi_N\phi, \quad (6)$$

где C_0 и C' — дифференциальные емкости двойного слоя при степенях заполнения поверхности электрода органическим веществом; $\Theta=0$ ($C_0=20\text{--}40$ мкФ/см²) и $\Theta=1$ ($C_0=5$ мкФ/см²) соот-

ветственно; ϕ — потенциал электрода относительно потенциала нулевого заряда; ϕ_N — сдвиг ПНЗ при переходе от $\Theta=0$ к $\Theta=1$.

Если W_{Σ} превысит работу адгезии органической молекулы к поверхности электрода W_A , произойдет десорбция ПАВ. Работа адгезии определяется наименьшей поляризуемостью контактирующих веществ. Поэтому для слабополярных молекул, адгезия которых обусловлена только ван-дер-ваальсовыми силами, $W_A \sim 100$ мН/м [11].

Анализ уравнения с учетом дифференциальной емкости на идеально поляризуемом электроде при $\Theta=0$ и $\Theta=1$ и сдвига потенциала при адсорбции ПАВ позволяет говорить о том, что при поляризации электрода относительно ПНЗ на 0.9—1.0 В в катодную сторону и 0.4—0.6 В в анод-

ную происходит выталкивание органических молекул из двойного электрического слоя, независимо от знака заряда их гидрофильной части. При электролизе воды практически для всех случаев, кроме выделения водорода на платиновом электроде в кислоте, величины отклонения потенциала электрода от ПНЗ превышают указанные пределы при плотностях тока выше 100 А/м^2 . То есть при реальных плотностях тока электролиза воды должна происходить десорбция ПАВ с электрода, и на величину пузырей может оказывать влияние только уменьшение поверхностного натяжения на границе газ—жидкость.

Исследование поверхностного натяжения от концентрации ПАВ показало, что при концентрациях ПАВ 0.0005—0.005 моль/л поверхностное

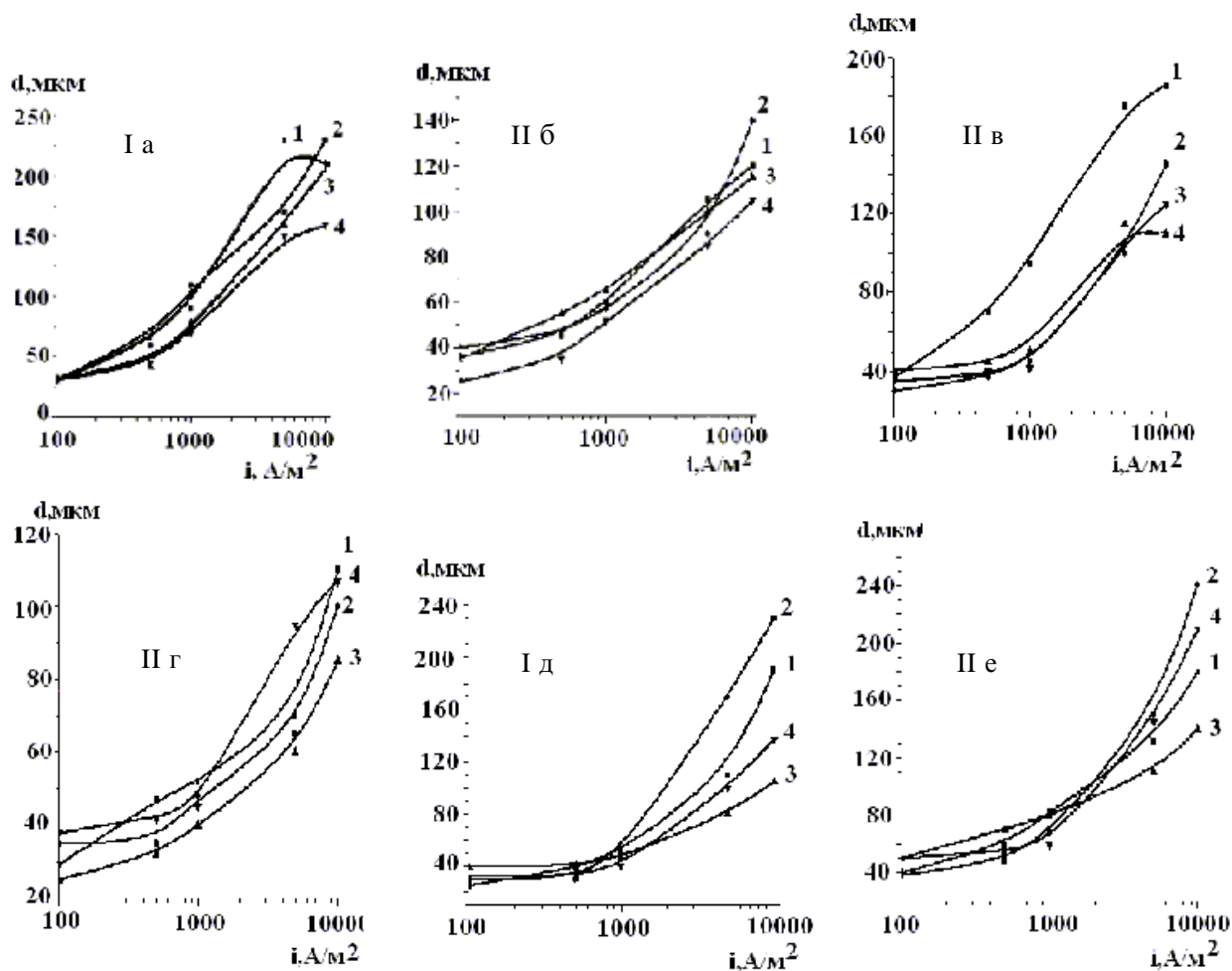


Рис. 3. Зависимость отрывных размеров кислородных (I) и водородных (II) пузырьков от плотности тока. Электролит: *a, б* — 2 н. гидроксид натрия; *в, г* — 2 н. сульфат натрия; *д, е* — 2 н. серная кислота. 1 — чистый; 2 — с цетилпиридиний хлоридом; 3 — с додецилсульфатом натрия; 4 — с додециловым спиртом.

Поверхностное натяжение растворов (в мН/м) при добавлении ПАВ разной природы концентрацией 0.05 моль/л

Раствор ПАВ	Гидроксид натрия	Сульфат натрия	Серная кислота
Цетилпиридиний хлорид	28	38	60
Додецилсульфат натрия	35	30	30
Оксиэтилированный додециловый спирт	32	40	38

натяжение раствора снижается до 72—50 мН/м и затем выходит на стационарное значение в течение десятков минут. Значение поверхностного натяжения растворов при добавлении ПАВ разной природы концентрацией 0.05 моль/л показано в таблице.

Построенные изотермы адсорбции ПАВ показали, что критическая концентрация мицеллообразования в растворах серной кислоты, гидроксида натрия и сульфата натрия близка к 0.05 моль/л. Именно эта концентрация была выбрана для исследования влияния ПАВ на размеры пузырей при газовой выделении.

Зависимости размеров кислородных и водородных пузырей, выделяющихся в растворах гидроксида натрия, серной кислоты и сульфата натрия с добавками ПАВ, от плотности тока показаны на рис. 3. Из рисунка видно, что все ПАВ, независимо от класса, приводят к уменьшению размеров как кислородных, так и водородных пузырей, выделяющихся в нейтральных и щелочных средах. Из формулы (1) следует, что отрывные диаметры пузырей при введении ПАВ и уменьшении поверхностного натяжения должны уменьшиться в $\sqrt{\sigma/\sigma_{\text{ПАВ}}}$ раз. Если принять, что поверхностное натяжение растворов в среднем составляет 76 мН/м, а при введении ПАВ — 30–40 мН/м, то только за счет сорбции ПАВ на поверхности электролита диаметры пузырей должны уменьшиться примерно в 1.4 раза.

В действительности степень уменьшения диаметров пузырей зависит от плотности тока. При 1000 и 5000 А/м² размеры пузырей, выделяющихся в растворах с ПАВ, уменьшаются в 1.2—1.7 раза, что достаточно близко к теоретическому расчету. При 100 А/м² размеры пузырей в чистых растворах и растворах с ПАВ разной природы близки между собой, Это можно объяснить особенностями методики измерения размеров пузы-

рей. Минимальным фиксируемым размером является 20 мкм — 1-й класс на шаблоне. Все пузыри меньшего размера автоматически считаются двадцатимикронными. Поэтому, даже если размеры пузырей уменьшаются за счет введения ПАВ, на их измеренные размеры это фактически не влияет.

Анализ приведенных выше данных позволяет сделать следующие выводы о влиянии факторов на отрывные размеры пузырей и применимость формулы (1) для расчета их размеров при электролитическом газовой выделении: снижение поверхностного натяжения растворов за счет введения ПАВ приводит к соответствующему уменьшению отрывных размеров как водородных, так и кислородных пузырей; размеры выделяющихся пузырей, при прочих равных условиях, практически не зависят от природы ПАВ; изменения краевого угла смачивания за счет сорбции ПАВ на поверхности электрода в диапазоне плотностей тока от 10² до 10⁵ А/м² практически не происходит — ПАВ десорбируется с электрода.

Для всех растворов, и содержащих, и не содержащих ПАВ, на ассоциацию и размеры образующихся пузырей большое влияние оказывает их электрическое зарядение Н⁺ или ОН⁻ ионами, выделяющимися при разложении воды, и взаимодействие с электрическим полем электрода, что не предусмотрено формулой (1).

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив природи та складу електроліта і поверхнево-активних речовин на розміри кисневих і водневих бульбів, що виділяються при електролізі води. В якості електролітів використовувались розчини NaOH, Na₂SO₄ і H₂SO₄ в діапазоні концентрацій від 0.01 до 2 г-екв/л з добавками аніонних, катіонних та нейногенних поверхнево-активних речовин.

SUMMARY. Influence of nature and electrolyte and surfactant composition on the size of oxygen and hydrogen bubbles was investigated. NaOH, Na₂SO₄ and H₂SO₄ solutions within the concentration range from 0.01 up to 2 N with anionic, cationic and non-ionic surfactants have been used.

1. Нефедов В.Г. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 9–10. -С. 50–55.
2. Нефедов В.Г., Серебринский В.М., Паламарчук О.В., Ксенжук О.С. // Электрохимия. -1987. -23, вып. 7. -С. 923–927.
3. Пат. № 93030197, Украина, 1994.

4. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. -М.: Мир, 1984.
5. Нефедов В.Г., Матвеев В.В. // Электрохимия. -1994. -**30**, вып. 11. -С. 1345—1349.
6. Нефедов В.Г. // Там же. -1994. -**30**, вып. 11. -С. 1378—1380.
7. Нефедов В.Г. // Там же. -1997. -**33**, вып. 7. -С. 814—817.
8. Нефедов В.Г., Заноз О.Г., Борщенко Е.А. // Там же. -1998. -**34**, № 1. -С. 111—115.
9. Нефедов В.Г., Серебринский В.М., Борщенко Е.А. // Там же. -1998. -**34**, № 9. -С. 952—956.
10. Фрумкин А.М. Потенциалы нулевого заряда. -М.: Наука, 1979.
11. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. -Л.: Химия, 1981.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 03.04.2008