

Академия наук СССР
Академия наук УССР
Министерство химической промышленности
Центральное правление ВХО им. Д.И.Менделеева
Научный совет АН СССР по электрохимии

Институт общей и неорганической химии АН УССР
Научно-исследовательский физико-химический институт
им. И.Я.Карпова
Институт электрохимии АН СССР
Черновицкий государственный университет

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
УП Всесоюзной конференции
по электрохимии
/10-14 октября 1988 года/

ТОМ III

Технология электрохимических производств
/высокотемпературная электрохимия, электросинтез/
Электролиты и мембранная электрохимия

Черновцы. 1988

ВЛИЕНИЕ ПРОЦЕССА РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ OH^- И H^+
НА ЭФФЕКТ ЭКЗАЛЬТАЦИИ МИГРАЦИОННОГО ТОКА

СОКИРКО А.В., ХАРКАЦ Ю.И.

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина АН СССР, Москва

Проводится теоретический анализ задачи о диффузионно-миграционном транспорте ионов в параллельно протекающих процессах восстановления катионов и молекулярного кислорода. Генерируемые на электроде при восстановлении кислорода ионы OH^- в случае кислых растворов должны вступать в реакцию рекомбинации с ионами H^+ . При достаточно высоких концентрациях ионов H^+ в растворе, когда их поток к электроду велик, реакция рекомбинации протекает в узкой области у поверхности электрода, так что фактически процесс восстановления кислорода идет с участием ионов H^+ . При умеренных концентрациях ионов H^+ в растворе процесс рекомбинации OH^- и H^+ смещается внутрь диффузионного слоя, причем вследствие высокой скорости процесса рекомбинации, он локализован в узкой области, существенно меньшей толщины диффузионного слоя Нернста. При этом диффузионный слой состоит из двух областей. В первой области, примыкающей к электроду, практически отсутствуют ионы H^+ , а система электродиффузионных уравнений совпадает с используемой в теории эффекта экзальтации миграционного тока¹. Во второй области практически отсутствуют ионы OH^- , а система электродиффузионных уравнений совпадает с используемой в теории эффекта корреляционной экзальтации миграционного тока².

Предельный ток разряда катионов увеличивается с ростом тока реакции восстановления кислорода, причем это увеличение проявляется более сильно при невысоких концентрациях H^+ . Наряду с обычным условием достижения предельного тока разряда катионов - обращения их концентрации в нуль на поверхности электрода, для достаточно кислых растворов может реализоваться необычный предельный диффузионно-миграционный ток разряда катионов, связанный с уменьшением их концентрации до нуля внутри диффузионного слоя.

Обнаружены аномалии в распределении плотности объемного заряда в области протекания реакции рекомбинации OH^- и H^+ ионов, где происходит резкое изменение величины электрического поля.

1. Харкац Ю.И. - Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1840-1844.

2. Харкац Ю.И. - Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1716-1720.