

УДК 621.357.12

## СТЕПЕНЬ ВЛИЯНИЯ ИОНА ГИДРОКСОНИЯ НА ПРОЦЕССЫ РЕКОМБИНАЦИИ ВОДОРОДА В ДВОЙНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СЛОЕ

*Федоренко А. М., Томилин С. В., Федоренко А. А.*

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО  
«КФУ им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым  
E-mail: fedoram37@gmail.com*

Выполнены систематические исследования по определению влияния роли ионов гидроксония в формировании слоя Гельмгольца. Подвергнута критическому анализу теория замедленного разряда при рекомбинации водорода в растворах с  $\text{pH} < 7,0$ . С точки зрения координационной химии обобщены теоретические и экспериментальные данные о малой вероятности наличия свободных ионов  $[\text{H}^+\cdots\text{OH}_2]$  в адсорбционном слое Гельмгольца и приведена схема координации ионов с окружающими клатратными или кластерными структурами воды с доминированием форм  $[\text{H}^+\cdots(\text{OH}_2)_n]$ , где  $n > 1$ . Определена Дебаевская длина экранирования в неподвижном адсорбционном слое. Проведен анализ эстафетного механизма переноса электрона от катода через слой Гельмгольца в слой Гуи.

**Ключевые слова:** гидроксоний, электролиз, перенапряжение, замедленный разряд, рекомбинация, координационная связь.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящей статье рассмотрены проблемные вопросы прикладной электрохимии, касающиеся решения ряда практических задач в технологии синтеза активного восстановителя  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ , который востребован при производстве пигментного диоксида титана сернокислотным способом в гидрометаллургии при переработке руд коренных и техногенных месторождений. Особенно это касается производства диоксида титана при восстановлении ионов железа(III) в технологических растворах [1, 2]. Однако электрохимический способ синтеза восстановителя нуждается в систематических исследованиях кинетических характеристик электродных процессов. Основное внимание должно быть обращено на перенапряжение выделения водорода в зависимости от материалов катода. При этом необходимо изучить материалы, которые имеют различное удельное электрическое сопротивление и способность поглощать атомарный водород. Кроме того, необходимо установить поведение ионов в двойном электрическом слое (ДЭС) и их количественные характеристики, роль растворителя, его молекулярное, структурное строение и физико-химические свойства.

Вода  $(\text{H}_2\text{O})_n$  является одним из универсальных важнейших растворителей и самым аномальным в природе веществом. Диаметр молекулы воды составляет 0,28 нм, что является важной информацией для описания её структуры. Если бы жидкая вода состояла из простых молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , то её плотность была бы равной  $1,84 \text{ г/см}^3$

(вместо  $d_4^{20} = 0,998203 \text{ г/см}^3$ ), а температура её кипения была бы понижена до  $63,5 \text{ }^\circ\text{C}$  (вместо  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Эти несоответствия в показаниях жидкой воды свидетельствуют о том, что она имеет более рыхлую структуру, т.е. наличие пустот за счет образования особых структур [3].

Причиной тому является комплексообразующая способность молекул воды, образующая лиганд-лигандные ассоциаты. Второй квантовый уровень кислорода включает 6 электронов, расположенных на орбиталях  $2s^2 2p^4$ , которые при образовании молекулы воды подвергаются  $sp^3$ -гибридизации, с образованием тетраэдра. Код по теории Гиллеспи равен  $4,2, AX_2E_2$ , где орбитали X – связывающие и E – несвязывающие (неподеленные). В таком случае молекулу  $H_2O$  следует представить в форме тетраэдра с двумя несвязывающими орбиталями E (рис. 1 и 2).

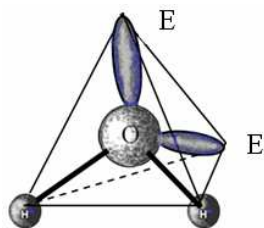


Рис. 1 – Конфигурация молекулы  $H_2O$ .

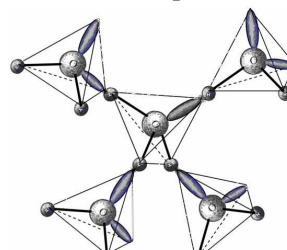


Рис. 2 – Фрагмент структуры  $H_2O_{(ж)}$ .

Высокая электроотрицательность атома кислорода по практической шкале равна 3,44 и водорода – 2,1, что способствует образованию молекулы  $H_2O$  с ковалентной и полярной связью. Полярность молекулы способствует образованию водородной связи между молекулами  $H_2O$ , то есть орбиталями водорода ( $\delta^+$ ) и кислорода ( $\delta^-$ ). Установлено, что такие связи являются короткоживущими ( $10^{-10}$ – $10^{-11}$  с). В воде образуются сложные структуры по строению объемных ассоциатов в форме кластеров и клатратов (Рис. 3), соединенных разветвленными цепями и сравнительно устойчивыми полимерными структурами. При этом в молекуле  $H_2O$  при образовании водородных связей с другими молекулами могут быть, как правило, полностью реализованы все четыре орбитали (Рис. 2). В приведенной структуре центральная молекула  $H_2O$  (среднего поля лиганд) полностью реализует все орбитали на образование водородных связей за счет доноров электронов (Рис. 3).

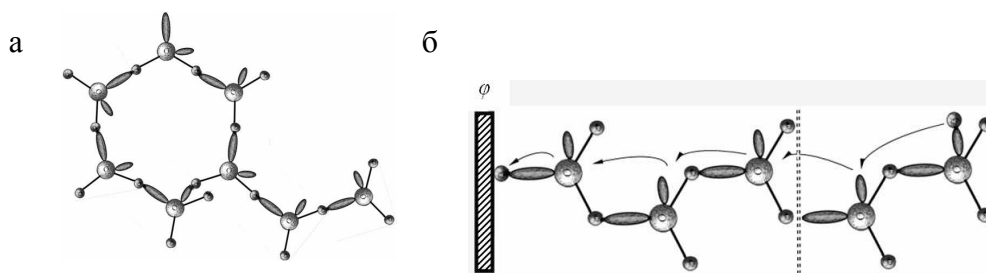


Рис. 3 – Формы молекул  $H_2O$ : а) циклическая; б) линейная.

При обобщении информации, представленной на рис. 2 и 3, легко объясняется образование объемных структур в жидкой воде и их многообразии.

**Ион гидроксония** (гидроний) ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $(\text{H}^+\cdots\text{OH}_2)$ ,  $sp^3$ -гибридизация, код – 4,1, АХ<sub>3</sub>Е, тригональная пирамида.

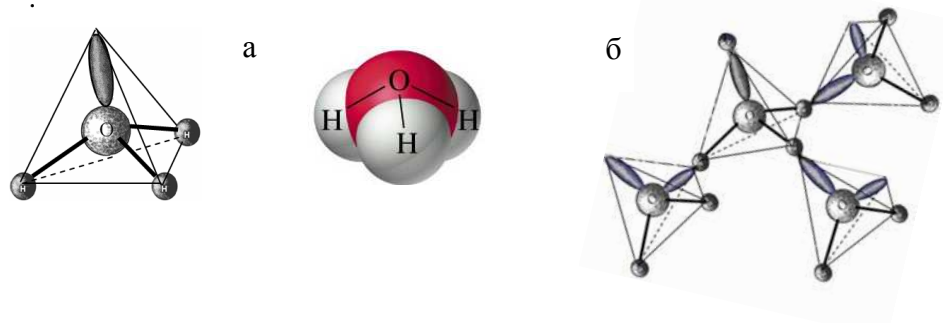


Рис. 4. Конфигурации: а – гидроксоний  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; б – ассоциат  $[\text{H}\cdots(\text{OH}_2)_4]^+$  с водой.

Строение и физико-химические свойства иона гидроксония представляют теоретический и практический интерес, особенно при рассмотрении процессов электролиза, протекающего в прикатодном слое ДЭС в растворах с  $\text{pH} < 7,0$ .

Если учесть, что ион гидроксония равномерно распределен в объеме раствора, то он также будет участвовать в образовании водородной связи с окружающими его молекулами воды, аналогично конфигурации, представленной на рис. 2–5. Следовательно, наличие свободных ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в водных растворах маловероятно. Более вероятны конфигурации иона:  $[\text{H}\cdots(\text{OH}_2)_n]^+$ , где  $n > 1$ .

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования процессов электролиза растворов выполнены в электролизёрах из фторопласта 4 с использованием серной кислоты марки «ХЧ» ГОСТ 4204-77. Растворы готовили в стеклянной термо- и химически устойчивой посуде по массе с использованием плотности исходного раствора. В качестве источников постоянного тока применены приборы: Б5–47; СИП–35; СНП–40. Регистрирующие приборы: Щ 300; сенсоры: СТЗ 220 и СТЗ 660. Исследования выполнены в системе  $\text{M}_{(\text{пермаллой})} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  с регистрацией изменения напряжения на катоде от температуры и выделения тепловой энергии процесса  $2\text{H}^+ = \text{H}_2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимость исследований физико-химических свойств  $\text{H}_3\text{O}^+$  обусловлена тем, что при анализе кинетических закономерностей стадии разряда ионов водорода на катоде этот процесс следует рассматривать поэтапно. В результате исследований

переноса заряда через границу раздела фаз катод – раствор была предложена теория замедленного разряда в ДЭС.

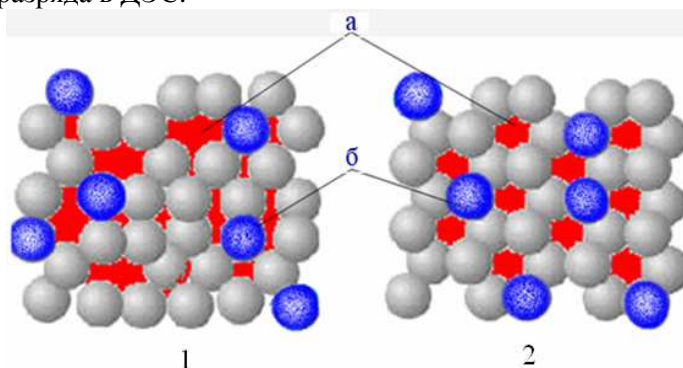
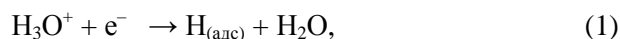


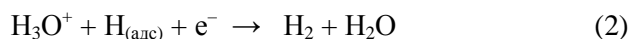
Рис. 5. Пример ближнего порядка молекул жидкости и дальнего порядка молекул кристаллического вещества при  $\text{pH} < 7,0$ : 1 – вода; 2 – лед: а – пустоты; б – ассоциированные ионы водорода.

Исследованию процессов перенапряжения выделения водорода было уделено большое внимание Г. Гельмгольцем, Я. Гейровским, Т. Эрдей-Грузом, М. Фольмером. В результате исследований предложенные теории впоследствии были обобщены и усовершенствованы А. Н Фрумкиным [3, 4]. При рассмотрении по стадиям процесса рекомбинации иона водорода ряд авторов считает, что доминирующим является ион гидроксония:

– стадия Фольмера



– стадия электрохимической десорбции (стадия Гейровского):

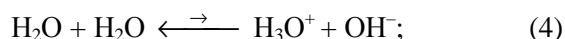


Полное представление о значениях  $\text{H}_3\text{O}^+$  может быть получено при анализе последующей информации, а именно:

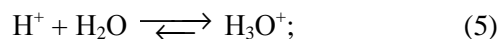
– синтез в газообразной среде:



– при диссоциации воды:



– в растворах с  $\text{pH} < 7,0$ :



– электролитическая диссоциация  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



$$K_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,0199; \quad pK = -1,7011; \quad \alpha = (0,0199 / 1,0)^{1/2} = 0,1411 \text{ или } \alpha = 14,11 \%,$$

таким образом, в 1,0 моль/дм<sup>3</sup> растворе гидроксоний является средней кислотой.

Стандартные термические константы воды и гидроксония равны в кДж · моль<sup>-1</sup> [5]:  $\Delta H^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{жк}} = -285,836 \pm 0,042$ ;  $\Delta H^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{(р-р)}} = -285,830 \pm 0,042$ ;  $\Delta Q = 0,006$  кДж · моль<sup>-1</sup> или  $3,7453 \times 10^{16}$  кэВ/моль:

$$\frac{3,7453 \cdot 10^{16} \times 10^3}{6,02 \cdot 10^{23}} = 6,22 \cdot 10^{-5} \text{ эВ или } 0,00622 \%.$$

Таким образом, наличие  $\text{H}_3\text{O}^+$  в воде весьма мало, кроме того, существует он в форме ассоциатов с окружающими молекулами воды.

С практической точки зрения, снижение перенапряжения восстановления водорода при электролизе невозможно без выявления истинного механизма, лимитирующего этот процесс. На наш взгляд, современное представление о теории замедленного разряда нуждается в уточнении или в его забвении. С удивительным постоянством во всех работах для описания механизма восстановления водорода в растворах с  $\text{pH} < 7,0$  на катоде ион водорода представлен в форме  $\text{H}_3\text{O}^+$ , что вынуждает усомниться в этих утверждениях [6]. Если учесть, что  $\text{H}_3\text{O}^+$  является неустойчивым в водных растворах и диссоциирует как средняя кислота ( $\alpha=14,11 \%$ ) уравнение (6), то при наложении потенциала равновесие будет смещаться в сторону прямой реакции, особенно в области ДЭС, где при электролизе напряжение на катоде составляет не менее 3,5 В. В данном случае также необходимо обратить внимание на существенные различия в размерах иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ , диаметр которого составляет  $2,90 \cdot 10^{-10}$  м, и иона  $\text{H}^+$ , с диаметром, равным  $1,7536 \cdot 10^{-15}$  м, т. е. в  $1,65 \cdot 10^5$  раза больше. Кроме того, имеются различия масс частиц: соотношение  $\text{H}^+:\text{H}_3\text{O}^+=1:19$  или для  $\text{H}^+:[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}=1:134$ . Учитывая, что масса – физическая величина, характеризующая меру инертности тела, следовательно,  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  будут более инертны, нежели ион  $\text{H}^+$ , что будет сказываться на скорости движения частиц к катоду. Различия этих ионов слишком велики и по другим величинам: поверхностной плотности заряда; силе взаимодействия частиц; потенциальной энергии взаимодействия частиц и др. Это дает право утверждать, что у поверхности катода в слое Гельмгольца будут находиться частицы  $\text{H}^+$ , а не  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Этому будет способствовать электрохимическая адсорбция (3,5 В и  $\sim 5,0$  А/дм<sup>2</sup>), а также катоды из сплавов ( $\text{nd}^{10-k}$ , где  $k=1-9$ ), проявляющих повышенную активность к химической адсорбции восстановленных форм водорода. Напряженность электрического поля  $E = F/q$ , где  $F$  – сила, с которой поле действует на помещенный  $\text{H}^+$ , составляет  $E = 0,2967/1,602 \cdot 10^{-19} = 1,1149 \cdot 10^6$  Н/Кл·моль.

Принимая во внимание строение ДЭС, следует представить состояние адсорбционного слоя на границе межфазной поверхности из ионов  $\text{H}^+$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdots (\text{H}_2\text{O})_n]$  и  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , преимущественно покрытого катионами водорода. Это происходит потому, что связи  $\text{H}^+$  с несвязывающей орбиталью атома кислорода в молекуле воды является непрочной (20–40 кДж/моль или 0.2–0,4 эВ), а подвижность ионов водорода в воде ( $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$ ) рекордно высокая,  $349,82 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ , при  $t=25$  °С.

Таким образом, можно с полной уверенностью утверждать, что процесс восстановления таких ионов как  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  происходит в слое Гуи с участием  $\text{H}^+$  и его восстановленных форм: 1)  $[\text{e}^-]_{\text{к}} \cdot \text{H}^+ \rightarrow \text{H}^0$ ; 2)  $\text{H}^0 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2^+$ ; 3)  $[\text{e}^-]_{\text{к}} \cdot \text{H}^0 \rightarrow \text{H}^-$ ; 4)  $\text{H}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ ; 5)  $\text{H}^0 + \text{H}^0 \rightarrow \text{H}_2$ ; 6)  $\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3^+$ ; 7)  $\text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{H}^0$ ; 8)  $\text{H}_4^+ \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}^0$ ; 9)  $\text{H}^- + \text{H}^0 \rightarrow \text{H}_2^-$ , где  $[\text{e}^-]_{\text{к}}$  – катод [7].

Поэтому в данном случае важным направлением исследования является определение механизма передачи электронов от восстановленных форм водорода к акцептору электронов  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  за счет эстафетного механизма путем передачи электрона от катода через слой Гельмгольца к слою Гуи.

Следует учесть, что слой Гельмгольца формируется ионами водорода, которые перемещаются не механически, а за счет передачи по цепи молекулами воды его поля (рис. 3б). В данном случае более вероятно перемещение не полем, а переносом электрона по цепи от катода к  $\text{H}^+ \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$  на значительное расстояние.

Описание ДЭС возможно с применением квантовой механики, которая описывает микрочастицы: электроны, протоны, гидрид-ионы, гомоядерные молекулярные ионы водорода ( $\text{H}_2^+$ ) и др. Применение резонансного интеграла позволило предложить модель эстафетного механизма передачи электрона от катода через слой Гельмгольца в слой Гуи (скольжение) с помощью частиц  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}_2^+$  и др. В технологических растворах в слое Гуи находятся ионы, проявляющие акцепторные свойства к электронам:  $(\text{H}_3\text{O}^+)_n$ ,  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  и др. (рис. 6, позиции 4, 5).

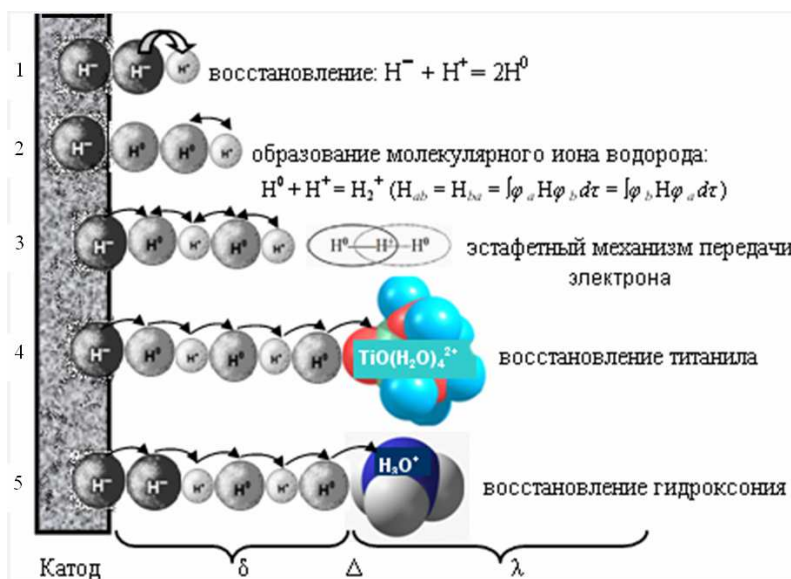


Рис. 6. Схема эстафетного механизма восстановления гидратированных ионов  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  в растворах с  $\text{pH} < 7,0$ :  $\delta$  – слой Гельмгольца;  $\Delta$  – слой (скольжения) Гуи;  $\lambda$  – диффузный слой.

Выполнены теоретические расчеты по определению Дебаевской длины экранирования (ДЭС, слой Гельмгольца), т. е. расстояния, на котором потенциал поля уменьшается в  $e$  раз для растворов с концентрациями массовых долей,  $W, \%$ : 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0. Результаты расчетов подтверждены экспериментальными исследованиями.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании квантовой механики и теории химии координационных соединений установлено, что ион гидроксония практически не может существовать в воде (в жидком состоянии) как свободная частица  $\text{H}_3\text{O}^+$  из-за взаимодействия связанных и несвязанных орбиталей кислорода с окружающими молекулами воды. Более вероятное состояние гидроксония  $[\text{H}^+ \cdots (\text{OH}_2)_n]$ , где  $n \gg 1$  (как минимум,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ ,  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  и др.).
2. Ввиду малой массы иона водорода ( $\text{H}^+$ ), равной одной а. е. м., а гидроксония – 19 а. е. м., его инертность будет значительно меньше (не учитывая гидратацию). При возникновении потенциала на электроде именно ионы водорода будут формировать плотный дегидратированный слой Гельмгольца.
3. Теорию замедленного разряда ионов водорода следует рассматривать как сомнительную из-за малой устойчивости гидроксония и слабых взаимодействий  $\text{H}^+$  с орбиталями кислорода воды, поэтому перенапряжение выделения водорода связано не с разрывом связи  $\text{H}^+ \cdots \text{OH}_2$ , а с отсутствием на поверхности катода адсорбированных соединений водорода и гидридов металлов.
4. Полученная информация будет использована в работах с целью повышения выхода по току при электрохимическом синтезе водорода.

### Список литературы

1. Скомороха В. М. Производство двуокиси титана сульфатным способом / В. М. Скомороха, В. Г. Заречный, И. П. Воробьева, С. В. Вакал. – Сумы.: АТЗТ «Арсенал пресс», 2002. – 204 с.
2. Федоренко А. А. Синтез сульфата титана (III) в сернокислотных растворах / А. А. Федоренко, Е. Д. Першина, Л. П. Федоренко // Ученые записки ТНУ. Сер. «Биология, химия». – 2010. – Т. 23(62), № 1 – С. 218–223.
3. Федоренко А. А. Основные направления развития технологии электрохимического синтеза сульфата титана (III) из диоксида титана в растворах серной кислоты / А. А. Федоренко, Е. Д. Першина, А. М. Федоренко // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков. – 2010. – № 47. – С. 126–131.
4. Ignatov I. Water: Solid and Liquid Phases. Nano Structures in the Water in Solid and Liquid Phases / I. Ignatov, O. Mosin // Journal of Medicine, Physiology and Biophysics. 2015. – Vol. 9. – P. 82–110.
5. Левин А. И. Теоретические основы электрохимии. М.: Металлургия, 1972. – 544 с.
6. Дамаскин Б. Б. Электрохимия. / Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. – М.: Химия, Колос, 2006. – 672 с.
7. Федоренко А. А. Актуальные вопросы электрохимического восстановления ионов металлов в растворах серной кислоты / А. А. Федоренко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків. – 2013. – № 64 (1037). – С. 168–175.

## HYDRONIUM ION DEGREE OF INFLUENCE ON THE RECOMBINATION PROCESS HYDROGEN IN THE ELECTRIC DOUBLE LAYER

Fedorenko A. M., Tomilin S. V., Fedorenko A. A.

V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea  
E-mail: fedoram37@gmail.com

Performed a systematic study to determine the impact of the role of hydronium ions in the formation of the Helmholtz layer. Subjected to a critical analysis of the theory of slow discharge during the recombination of hydrogen in solutions with a pH <7.0. The structures of water molecules and hydronium ion, from the point of view of the laws of quantum mechanics and the theory of electron pair repulsion of valence orbitals. Water is a polar molecule and is in the shape of a tetrahedron, which is interacting with neighboring molecules at its top by electrostatic forces and coordination. We consider the possibility of coordinating hydronium ion and found that it is also associated. Generalized theory (from the point of view of coordination chemistry) and the experimental data on the low probability of free ions  $[H^+ \dots OH_2]$  in the adsorption layer of the cathode (Helmholtz association), and a diagram of coordination of ions with the surrounding clathrate or cluster structure of water with the dominance of form  $[H^+ \dots (OH_2)_n]$ , where  $n > 1$ . to analyze the theory of slow discharge during the recombination of hydrogen, which proved the impossibility of significant costs due energetically breaking hydrogen ions and water molecules ( $H^+ \dots OH_2$ ) due to dissociation as a hydronium acid medium. Debye shielding length is defined in a fixed bed adsorption particles:  $H$ ,  $H^+$ ,  $H_2^+$ , and others. The circuit relay mechanism of electron transfer from the cathode to the electron acceptor layer in Gui:  $[TiO(H_2O)_4]^{2+} (H_3O^+)_n$ . The theory of a relay mechanism will be further developed in the technology of hydrogen electrochemical synthesis with a minimum output current.

**Keywords:** hydronium, electrolysis, voltage, slow discharge, recombination, coordination bond.

### Reference

1. Skomoroha V. M., Zarechny V. G., Vorobieva I. P., Vakal S. V. Production of titanium dioxide by the sulfate method, Sumy: ATZT Arsenal press, 204 (2002).
2. Fedorenko A. A., Pershina E. D., Fedorenko L. P., Synthesis of titanium sulfate(III) in sulfuric acid solutions, Simferopol: *Scientific notes of Taurida V.I. Vernadsky National University, Series Biology, Chemistry*, **23** (62), №2, 218–223 (2010).
3. Fedorenko A. A., Pershina E. D., Fedorenko A. M., The main directions of the development of technology electrochemical synthesis of titanium sulfate(III) of the titanium dioxide in solutions of sulfuric acid, Kharkov: *Vestnik NTU HPI*, **47**, 126 (2010).
4. Ignatov I., Mosin O. Water: Solid and Liquid Phases. Nano Structures in the Water in Solid and Liquid Phases, *Journal of Medicine, Physiology and Biophysics*, **9**, 82 (2015).
5. Levin A. I. *Theoretical Foundations of Electrochemistry*, 544 (M.: Metalurgia, 1972).
6. Damaskin B. B., Petriy O. A., Tsirlina G. A. *Electrochemisry*, 672 (M.: Chemistry, Kolos, 2006).
7. Fedorenko A. A. Topical issues of the electrochemical reduction of metal ions in solutions of sulfuric acid, Kharkov: *Vestnik NTU HPI*, **64**, 168 (2013).

Поступила в редакцию 23.11.2015 г.