

УДК 541.135

*А.Г. Атапин, В.Г. Нефедов***ПАРАМЕТРЫ КИСЛОРОДНЫХ ПУЗЫРЬКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРОВ С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ NaOH****ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр, Украина**

В работе исследовано влияние плотности тока, поверхностного натяжения, вязкости и плотности раствора на размеры кислородных пузырей, выделяющихся при электролизе растворов гидроксида натрия с концентрацией от 2 до 16 моль/л. Эксперименты показали, что размеры пузырей увеличиваются с ростом плотности тока, что противоречит формуле Фритца. Это говорит о том, что условия термодинамического равновесия пузырей на электродной поверхности не может использоваться для определения отрывных размеров пузырей, образующихся при электролизе воды. При прочих равных условиях, размеры пузырей увеличиваются с ростом концентрации и вязкости электролита. Кроме того, величина пересыщения приэлектродного слоя электролита значительно меньше необходимого для образования сферического зародыша, но достаточна для образования пузыря через стадию плоского зародыша. Показано, что с помощью теории плоского зародыша можно прогнозировать изменение размеров пузырей с ростом плотности тока и концентрации электролита. Расчетами показано, что рост пузыря на поверхности электрода происходит в две стадии. На первой, пузыри растут на постоянном основании за счет изменения краевых углов смачивания. На второй стадии после достижения термодинамических равновесных углов смачивания, рост происходит как при уменьшении углов смачивания, так и диаметров прикрепления пузырей к электроду, вплоть до отрыва пузырей от электродной поверхности.

**Ключевые слова:** электролиз воды, размер пузырей, плоский зародыш, краевые углы, диаметр основания.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2019-126-5-14-21

**Введение**

Выделение газовых пузырей на электродах при электролизе водных растворов – чрезвычайно распространенный процесс. При этом размеры пузырей и их количество оказывают значительное влияние на перемешивание электролита и массоперенос к газвыделяющему электроду, газонаполнение электролита и падение напряжения в нем. На размеры пузырей влияет значительное количество факторов. В общем случае, отрыв пузырей от электрода происходит при превышении архимедовой силы над силой прилипания пузыря к электродной поверхности. Архимедова сила пропорциональна объему пузырька, плотности жидкости и величине ускорения силы тяжести:

$$F_A = V\rho g = \frac{\pi d_{\Pi}^3}{6} \rho g, \quad (1)$$

где  $V$  – объем пузырька,  $d_{\Pi}$  – диаметр пузыря,  $\rho$  – плотность жидкости,  $g$  – ускорение силы тяжести.

Сила прилипания, удерживающая пузырек на электроде, пропорциональна диаметру основания пузырька  $d_0$  и вертикальной составляющей поверхностного натяжения  $\sigma_{ГЖ}$ :

$$F = \pi d_0 \sigma_{ГЖ} \sin \Theta; \quad (2)$$

$$d_0 = d_{\Pi} \sin \Theta, \quad (3)$$

где  $\Theta$  – краевой угол смачивания.

Из уравнений (1)–(2) для условий, близких к равновесным, отрывные размеры пузырей описываются полуэмпирической формулой, предложенной Фритцем:

$$d_{\Pi} = 0,02\Theta \sqrt{\frac{\sigma_{ГЖ}}{g\rho}}. \quad (4)$$

Если уравнение Юнга представить в виде:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{ГГ} - \sigma_{ГЖ}}{\sigma_{ГЖ}}, \quad (5)$$

то из него следует, что в равновесных условиях величина краевого угла зависит только от соотношения поверхностных натяжений на границе раздела фаз. В процессе роста пузыря это соотношение должно оставаться постоянным, постоянным должен быть и краевой угол смачивания. То есть пузыри должны расти на постоянно увеличивающемся основании. Однако в [1] было показано, что при газовыделении на идеально гладких электродах (термодинамические углы смачивания меньше  $60^\circ$ ), при росте пузырька его основание сначала должно расширяться, а затем стягиваться, уменьшаясь до нуля, то есть и диаметры оснований пузырей, и углы смачивания должны меняться. Это положение вызывает некоторые сомнения, так как там же показан гистерезис краевых углов смачивания при изменении ориентации электрода в гравитационном поле. Углы меняются, но перемещения границы трех фаз по поверхности электрода не происходит. Таким образом, проблема изменения как размеров пузырей, так и их геометрии на сегодня остаётся в поле обсуждения.

Целью данной работы является уточнение факторов, определяющих величину отрывных размеров пузырей. При этом необходимо решить следующие задачи:

– Оценить влияние плотности тока, поверхностного натяжения и плотности раствора на размеры пузырей;

– Выявить связь между формой пузыря, его размером и величиной краевых углов смачивания в процессе роста пузырей;

– Определить возможность использования теории плоского зародыша для прогнозирования изменения параметров пузырей.

#### **Методика экспериментов**

Размеры пузырей, выделяющихся при электролизе воды, определяли методами статистического микрофотоанализа [2]. Фотосъемка осуществлялась цифровой камерой Canon через микроскоп МБС-9. В качестве электролитов использовались растворы гидроксидов натрия концентрациями от 2 до 16 моль/л, плотность тока менялась в пределах от 100 до 1000 А/м<sup>2</sup>.

Выбор диапазона плотностей тока и концентраций электролита обусловлен тем, что при этих условиях исключаются динамические и электрические факторы, влияющие на размеры пузырей. Электролиз проводился на полированных никелевых электродах площадью 10 мм<sup>2</sup>.

Поляризационные кривые выделения газов на никелевых и стальных электродах были получены с использованием потенциостата ПИ-50-1 при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

#### **Результаты экспериментов и их обсуждение**

Зависимость средних отрывных диаметров кислородных пузырей от концентрации растворов приведена на рис. 1. Из рисунка следует, что отрывные размеры пузырей возрастают с ростом плотности тока и концентрации, а следовательно, поверхностного натяжения и плотности щелочи, величины которых приведены в табл. 1.

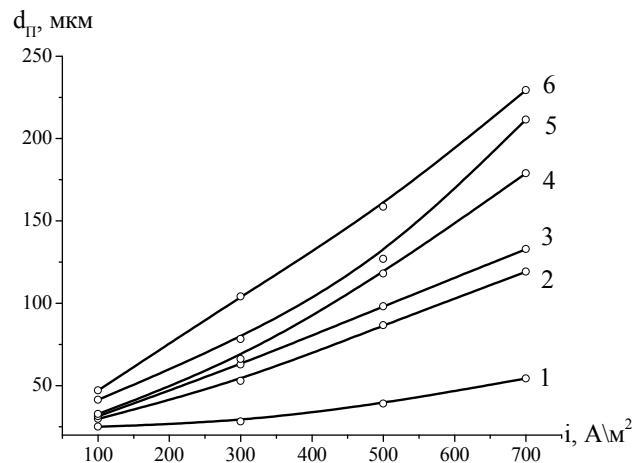


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра пузырька кислорода от плотности тока. Концентрации раствора NaOH, моль/л: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 10; 4 – 12; 5 – 14; 6 – 16

Таблица 1  
Зависимость поверхностного натяжения и плотности растворов гидроксида натрия от концентрации

Концентрация, моль/л	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Поверхностное натяжение, мН/м
2	1,078	76,5
8	1,271	88,5
10	1,325	92,5
12	1,374	96,0
14	1,419	101,0
16	1,461	108,0

Из таблицы видно, что в диапазоне кон-

центраций растворов от 2 до 16 М их плотность увеличивается в 1,35 раза, а поверхностное натяжение – примерно в 1,4 раза. Таким образом, диаметры пузырей согласно формуле (4) должны оставаться примерно одинаковыми и не зависеть от концентрации раствора. В то же время, как следует из рис. 1, размеры пузырей при любой плотности тока увеличиваются с ростом концентрации, плотности и поверхностного натяжения раствора. Более того, влияние плотности тока на размеры пузырей ни в формуле Фритца, ни в условиях равновесия пузырей на электродной поверхности (1) и (2) не предусмотрено. Таким образом, расчет размеров пузырей по уравнениям (1)-(4) для условий их электролитического выделения использован быть не может.

Из условия равенства выталкивающей силы (1) и силы прилипания (2), с учетом (3) можно рассчитать величины краевых углов смачивания следующим образом:

$$\sin \Theta = \frac{d_{\text{п}}}{\sqrt{6\sigma}}. \quad (6)$$

Диаметры прикрепления пузырей к электроду в момент отрыва могут быть определены по формуле (3). Например, для 8 М гидроксида натрия в диапазоне от 100 до 700 А/м<sup>2</sup> краевые углы смачивания меняются от 0,07° до 0,12°, а диаметры оснований пузырей – от 3·10<sup>-8</sup> до 10<sup>-7</sup> м, соответственно. Если предположить, что диаметр основания пузыря равен диаметру зародыша в момент образования, то давлением в таком зародыше, определенное по формуле

$$P = P_0 + \frac{4\sigma}{d} \quad (7)$$

должно быть примерно в 100 раз больше атмосферного. Соответственно, и величина пересыщения раствора растворенным газом должна быть во столько же раз больше. Экспериментально определенные величины пересыщения [3,4] при этих плотностях тока примерно в 20 раз меньше. Отсюда следует выводы, что:

– диаметры оснований пузырей от 3·10<sup>-8</sup> до 10<sup>-7</sup> м соответствуют условиям их отрыва, но не образования;

– пузыри должны образовываться более крупными на больших основаниях и затем «стягиваться» до отрывных.

Мы предполагаем, что пузыри образуются через стадию плоского зародыша [4], при этом основанием растущего пузыря может быть плоский зародыш. В основе теории плоского зародыша лежит предположение, что при электролизе на электродах с эквипотенциальной поверхностью в приэлектродном слое электролита формируется пересыщенная зона, параллельная поверхности электрода. При вытеснении из этой зоны молекул жидкости, образуется плоский газовый слой, в последующем замыкающийся на поверхность электрода. Формула для расчета диаметра плоского зародыша (диаметра основания пузыря) выглядит следующим образом:

$$d_0 = \left( \frac{32\sigma\delta^3}{\varepsilon\varepsilon_0(\Delta\phi)^2 + 2\rho\delta^2gh} - 4\delta^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

где  $\varepsilon\varepsilon_0=8,8\cdot 10^{-12}$  – диэлектрическая проницаемость газов;  $\delta=6\cdot 10^{-8}$  – толщина плоского зародыша;  $\Delta\phi$  – разница потенциалов поверхностей раздела фаз электрод–газ;  $h$  – толщина слоя жидкости над электродом.

Анализ приведенной формулы показывает, что второе слагаемое в скобках примерно на два порядка меньше первого, и в оценочных расчетах им можно пренебречь.

В формуле (8) величина  $32\sigma\delta^3$  препятствует искривлению плоской поверхности раздела фаз, а силы электрической  $\varepsilon\varepsilon_0(\Delta\phi)^2$  и гравитационной  $2\rho\delta^2gh$  стремятся ее искривить и замкнуть на поверхность электрода.

Из приведенной формулы следует, что с ростом плотности тока и разницы потенциалов величина электрической искривляющей силы  $\varepsilon\varepsilon_0(\Delta\phi)^2$  увеличивается, а размер плоского зародыша должен несколько уменьшаться, от примерно 8·10<sup>-6</sup> до 7,7·10<sup>-6</sup> м при изменении плотности тока от 100 до 700 А/м<sup>2</sup> и величине разницы потенциалов около 1,1 В. Однако, в указанном диапазоне плотностей тока отрывные размеры не уменьшаются, а возрастают, как это следует из рис. 1.

В то же время, с ростом плотности тока от 100 до 700 А/м<sup>2</sup> происходит увеличение пересыщения примерно в 3 раза, от примерно 5 до 15-кратной величины [4], как показано в табл. 2.

Если считать, что толщина плоского зародыша увеличивается пропорционально пересыщению и равновесному давлению внутри пузыря, то в формуле (8) вместо толщины плоского

зародыша, вычисленного из термодинамических соображений, должна входить величина

$$\delta_i = \delta_0 \frac{C_i}{C_{100}}, \quad (9)$$

где  $\delta_i$  – толщина плоского зародыша при плотности тока  $i$  (А/м<sup>2</sup>);  $C_i$  – концентрация растворенного газа при плотности тока  $i$  (А/м<sup>2</sup>);  $C_{100}$  – концентрация растворенного газа при плотности тока 100 А/м<sup>2</sup>.

Таблица 2

**Зависимость средних значений пересыщения прианодного слоя электролита кислородом, от плотности тока**

$I, \text{A/m}^2$	$\text{SO}_2, \text{моль/м}^3$
100	5,3
300	8,5
500	11,8
700	14,0

Расчеты показывают, что в 2 М растворе гидроксида натрия диаметр плоского зародыша (основание растущего пузырька) с ростом плотности тока от 100 до 1000 А/м<sup>2</sup> увеличиваются от 12 до 34 мкм. На основании расчетов можно утверждать, что:

– с ростом плотности тока диаметры оснований увеличиваются, соответственно, должны увеличиваться и отрывные размеры пузырей. Это соответствует результатам экспериментов (рис. 1);

– вычисленные размеры диаметров оснований меньше отрывных размеров пузырей при соответствующих плотностях тока, что также не противоречит полученным экспериментальным данным.

В формулу (8) входят величины плотности и поверхностного натяжения, соответствующие концентрации электролита. Эта же формула позволяет уточнить величину толщины плоского зародыша. Время создания начального пересыщения приэлектродного слоя электролита рассчитывается из закона Фарадея, плотности тока и величины коэффициента диффузии по следующей формуле

$$C_0 - C_\infty = \frac{2i}{zF\sqrt{\pi D}} \sqrt{\tau} = \frac{2i\tau}{zF\delta}, \quad (10)$$

где  $C_0$  – концентрация растворенного газа на поверхности электрода,  $C_\infty$  – концентрация в глубине раствора,  $D$  – коэффициент диффузии,

$zF$  – количество Фарадеев прошедшего электричества,  $\delta = \sqrt{\pi D \tau}$  – толщина пересыщенного слоя.

Из уравнения (10) следует, что величина пересыщения связана с толщиной пересыщенного слоя, который уменьшается с уменьшением коэффициента диффузии ( $D^{0.5}$ ). В соответствии с правилом Вальдена-Писаржевского с увеличением концентрации и вязкости величина подвижности и коэффициентов диффузии электронейтральных молекул кислорода уменьшается:

$$D = \frac{k}{\eta}, \quad (11)$$

где  $k$  – некая константа

Поэтому, с точностью до коэффициента, толщина пересыщенного слоя и пропорционального ей плоского зародыша меняется как

$$\delta = k \sqrt{\frac{1}{\eta}}. \quad (12)$$

Разделение газа и жидкости в плоском зародыше происходит за счет теплового движения молекул. Время этого процесса зависит от толщины плоского зародыша и подвижности молекул и определяется как

$$\tau_p = \frac{\delta}{W}, \quad (13)$$

где  $W$  – скорость движения молекул газа в жидкости.

В свою очередь, подвижность и скорость движения молекул уменьшается пропорционально вязкости раствора  $W = \frac{k}{\eta}$ . Поэтому время

создания пересыщения и его толщина будут увеличиваться пропорционально  $\eta^{0.5}$ . Таким образом, поправочные коэффициенты, учитывающие влияние плотности тока и вязкости электролита на толщину плоского зародыша в формуле (6), должны выглядеть следующим образом:

$$\delta_{i,\eta} = \delta \frac{C_i}{C_{100}} \sqrt{\eta}. \quad (14)$$

Для проверки влияния вязкости раствора нами была построена зависимость размеров кислородных пузырей от  $\eta^{0.5}$ , показанная на рис. 2.

Практически прямолинейная зависимость подтверждает наши предположения.

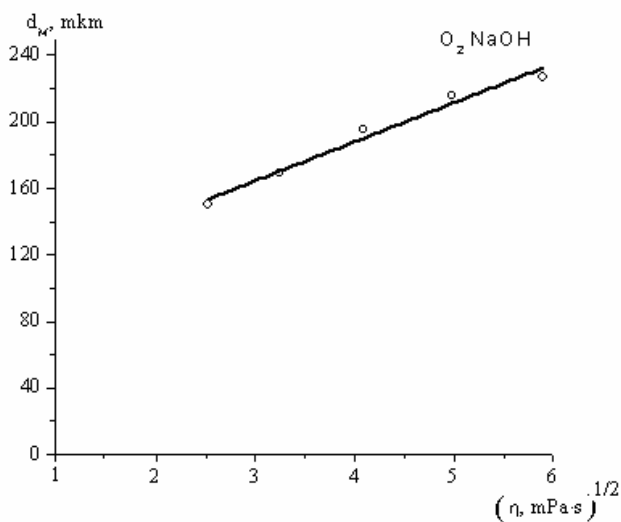


Рис. 2. Зависимость размеров кислородных пузырей, выделяющихся в растворе гидроксида натрия, от вязкости растворов. Плотность тока при выделении газов  $500 \text{ A/m}^2$ . Материал электрода – СтЗпс

Зависимости диаметров основания пузырей, рассчитанных по теории плоского зародыша для плотностей тока от  $100$  до  $700 \text{ A/m}^2$  и концентраций гидроксида натрия от  $2$  до  $16 \text{ M}$  с учетом поправочных коэффициентов показаны на рис. 3. Из приведенных материалов можно сказать, что диаметр основания пузыря увеличивается с ростом плотности тока и концентрации электролита, симбатно отрывным размерам пузырей, (рис. 1).

После сворачивания плоского зародыша и замыкания его на поверхности электрода образуется пузырек, у которого краевой угол смачивания близок к  $180^\circ$  (рис. 4). Поскольку этот угол не соответствует термодинамическому соотношению поверхностных натяжений для хорошо смачиваемых электродных поверхностей, пузырек растет на одном и том же основании, но при постоянном уменьшении краевых углов смачивания (фазы А–В). Такой рост электролитически генерируемых газовых пузырей отмечен в работе [9]. Начиная с определенных величин углов, начинают уменьшаться и диаметры прикрепления пузырей к электроду, вплоть до отрыва пузырей (фазы Г–Е).

Для математического подтверждения этого суждения были рассчитаны величины архимедовых сил, действующих на растущие на элект-

родах газопые пузыри. На первом этапе при достижении краевыми углами величины  $90^\circ$ , объем пузыря определяется как

$$V_c = \frac{1}{6} \pi \delta (\delta^2 + 3r^2), \quad (15)$$

где  $r$  – радиус основания пузыря.

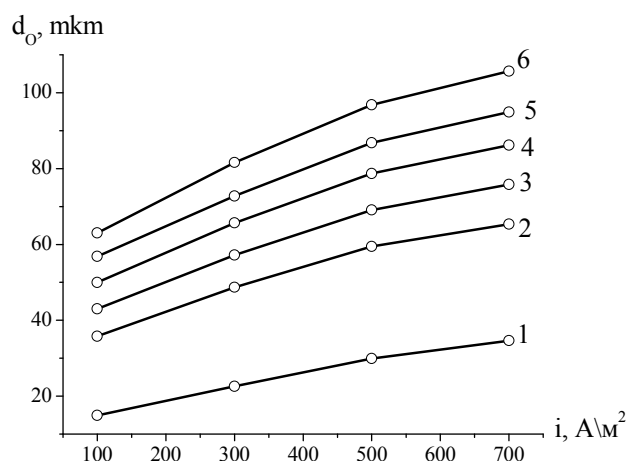


Рис. 3. Зависимость размеров зародышей (оснований пузырьков) от плотности тока. Концентрация гидроксида натрия, моль/л: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 10; 4 – 12; 5 – 14; 6 – 16

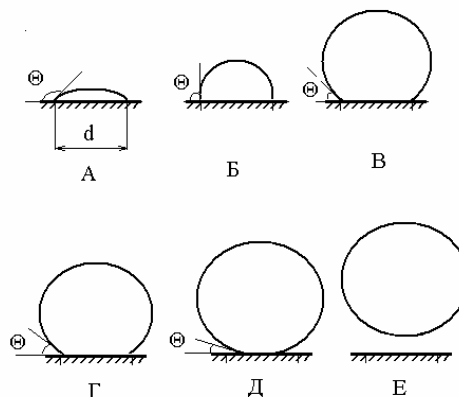


Рис. 4. Изменение величины краевых углов смачивания и диаметров основания пузыря в процессе его роста из состояния плоского зародыша: А–В – рост на постоянном основании при уменьшении краевых углов смачивания; Г–Д – рост при уменьшении краевых углов смачивания и диаметров основания пузыря

На второй стадии роста размеры пузыря превышают полусферу. С учетом того, что объем пузыря меньше объема шара того же диаметра на величину условного объема сегмента, отсе-

каемого плоскостью электрода, архимедова сила выглядит следующим образом:

$$F_A = (V_{ш} - V_C) \rho g, \quad (16)$$

где  $V_{ш} = \frac{4}{3} \pi R^3$ ,  $R$  – радиус пузыря;

$V_C = \frac{1}{6} \pi h (h^2 + 3r^2)$ ,  $h = R(1 - \cos \Theta)$ ;  $r = R \sin \Theta$  – радиус основания пузыря.

Из рис. 4 видно, что при уменьшении углов смачивания, размеры пузырей увеличиваются (фазы А–Г), возрастают и выталкивающие силы. По указанному алгоритму были рассчитаны архимедовы силы для пузырей, растущих на постоянном основании при уменьшении краевых углов смачивания. Результаты расчета для плотности тока  $100 \text{ A/m}^2$  в качестве примера представлены на рис. 5.

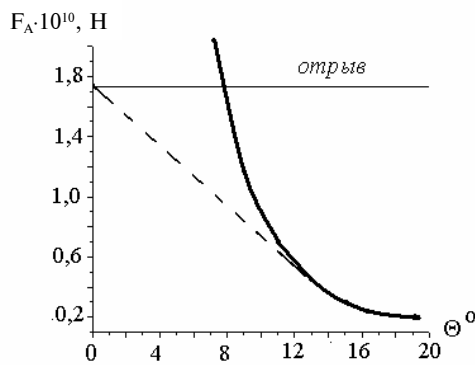


Рис. 5. Зависимость архимедовых сил от величины краевых углов смачивания. Плотность тока  $100 \text{ A/m}^2$ , концентрация раствора  $8 \text{ M}$ . Горизонтальная линия соответствует значению  $F_A$  оторвавшихся пузырей при указанной плотности тока

На зависимости архимедовых сил от углов смачивания обнаруживается два участка, что может быть связано с изменением условий роста пузырей. Очевидно, что архимедова сила растущего пузыря не может быть больше архимедовой силы пузыря, оторвавшегося от поверхности электрода. Поэтому, начиная с определенных размеров, должны уменьшаться не только углы смачивания, но и основания растущих пузырей (фазы Д и Е на рис. 3). С учетом этого для участка от перегиба кривой зависимости  $F_A = f(\Theta)$  до отрывной величины архимедовой силы была принята прямолинейная зависимость, которая позволила по изменению краевых уг-

лов смачивания в диапазоне от примерно  $20^\circ$  до  $0^\circ$  для известных архимедовых сил и размеров пузырей рассчитать радиус основания  $r$ . Изменения радиуса основания пузырей в зависимости от величины краевых углов смачивания при разных плотностях тока и концентрациях гидроксида натрия приведены на рис. 6 и 7.

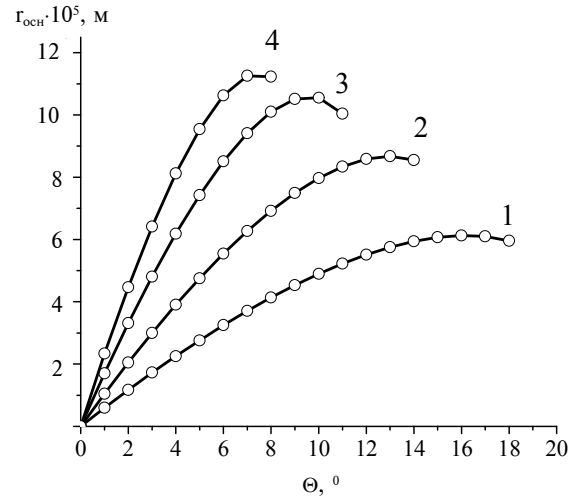


Рис. 6. Зависимость радиуса основания растущего пузыря от краевого угла смачивания. Плотность тока,  $\text{A/m}^2$ : 1 – 100; 2 – 300; 3 – 500; 4 – 700. Концентрация раствора  $8 \text{ M}$

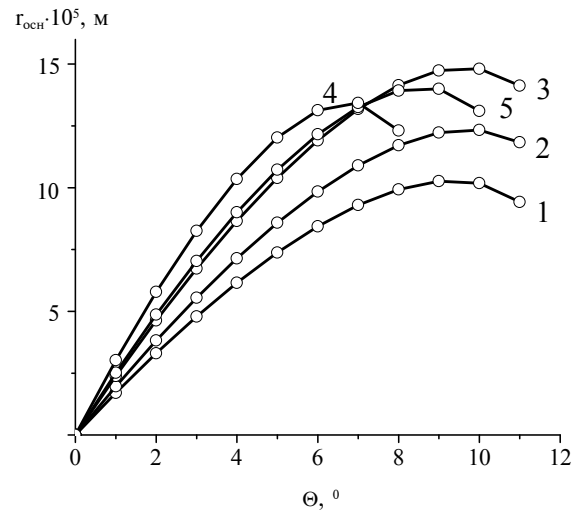


Рис. 7. Зависимость радиуса основания растущего пузыря от краевого угла смачивания. Концентрация раствора,  $\text{M}$ : 1 – 8; 2 – 10; 3 – 12; 4 – 14; 5 – 16. Плотность тока  $500 \text{ A/m}^2$

На основании данных рис. 6 и 7 можно сделать вывод о том, что предельные величины

угла смачивания, после которых начинается уменьшение размеров основания пузырей для 8 М раствора NaOH при плотности тока от 100 до 700 А/м<sup>2</sup> составляют 8–18°, а для растворов с концентрацией от 2 до 16 М – от 7° до 10°. Эти величины соответствуют термодинамически равновесным углам смачивания, которые составляют 12–15° [10].

#### **Выводы**

1. Размеры электролитически генерируемых пузырей увеличиваются с ростом плотности тока и концентрации (вязкости) электролита.

2. Условия равновесия пузырей на электродной поверхности нельзя использовать для объяснения их размеров при электролитическом газовыделении. Формула Фритца не предусматривает влияние ни плотности тока, ни вязкости электролита.

3. Расчет с использованием теории плоского зародыша показал, что повышение отрывных размеров электролитически генерируемых пузырей с ростом плотности тока и вязкости электролита может быть связано с увеличением диаметров прикрепления пузырей к поверхности электрода.

4. При росте пузырей на постоянном основании их размеры увеличиваются при уменьшении краевых углов смачивания примерно от 180° до 8–16°. После достижения термодинамических значений краевых углов смачивания, рост пузырей до отрыва происходит при уменьшении как углов смачивания, так и диаметров их оснований.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Несис Е.И. О механизме отрыва пузырей от несмачиваемой горизонтальной поверхности // ДАН СССР. – 1965. – Т.165. – № 4. – С.871-873
2. Неведов В.Г., Головкин Д.А., Атапин А.Г. Электролитическое газовыделение в концентрированных щелочных растворах // East Eur. Sci. J. – 2016. – Vol.3. – No. 10(14). – P.91-98.
3. Controlled electrochemical gas bubble release from electrodes entirely and partially covered with hydrophobic materials / Brussieux C., Viers Ph., Roustan H., Rakib M. // Electrochim. Acta. – 2011. – Vol.56. – No. 20. – P.7194-7201.
4. Неведов В.Г. Выделение газовой фазы при электролизе воды в полях массовых и электрических сил. – Днепропетровск: УДХТУ. – 2008. 293 с.
5. Tawfik M.E., Diez F.J. On the relation between onset of bubble nucleation and gas supersaturation concentration // Electrochim. Acta. – 2014. – Vol.146. – P.792-797.

6. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. – М.: Издат. иностр. лит. – 1962. – Т.2. – С.805-857.

Поступила в редакцию 08.05.2018

#### **ПАРАМЕТРИ КИСНЕВИХ БУЛЬБАШОК, ЩО УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ РОЗЧИНІВ З РІЗНОЮ КОНЦЕНТРАЦІЄЮ NaOH**

*А.Г. Атапін, В.Г. Неведов*

*В роботі досліджено вплив густини струму, поверхневого натягу, в'язкості і густини розчину на розміри кисневих бульбашок, що виділяються при електролізі розчинів натрій гідроксиду з концентрацією від 2 до 16 моль/л. Експерименти показали, що розміри бульбашок збільшуються з ростом густини струму, що суперечить формулі Фрітца. Це говорить про те, що умови термодинамічної рівноваги бульбашок на електродній поверхні не можуть використовуватися для визначення відривних розмірів бульбашок, що утворюються при електролізі води. За інших рівних умов розміри бульбашок збільшуються зі зростанням концентрації і в'язкості електроліту. Крім того, величина пересичення у приелектродному шарі електроліту значно менше необхідного для утворення сферичного зародка, але достатня для утворення бульбашки через стадію плоского зародка. Показано, що за допомогою теорії плоского зародка можна прогнозувати зміну розмірів бульбашок зі зростанням густини струму і концентрації електроліту. Розрахунками показано, що зростання бульбашки на поверхні електрода відбувається в дві стадії. На першій бульбашки зростають на постійній основі за рахунок зміни крайових кутів змочування. На другій стадії після досягнення термодинамічних рівноважних кутів змочування, зростання відбувається як при зменшенні кутів змочування, так і діаметрів прикріплення бульбашок до електрода, аж до відриву бульбашок від електродної поверхні.*

**Ключові слова:** електроліз води; розмір бульбашок; плоский зародок; крайові кути; діаметр основи.

#### **PARAMETERS OF OXYGEN BUBBLES EVOLVED DURING THE ELECTROLYSIS OF SOLUTIONS WITH DIFFERENT CONCENTRATION OF NaOH**

*A.G. Atapin, V.G. Nefedov*

*Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine*

*\* e-mail: vnefedov@i.ua*

*In this work, the effect of current density, surface tension, viscosity and density of the solution on the size of oxygen bubbles evolved during the electrolysis of aqueous sodium hydroxide solutions with a concentration of 2 to 16 mol L<sup>-1</sup> is investigated. Experiments showed that the size of the bubbles increases with the current density that contradicts the Fritz formula. This suggests that the conditions of thermodynamic equilibrium of bubbles on an electrode surface cannot be used to determine the detachable sizes of the bubbles formed during water electrolysis. All other things being equal, the bubble sizes increases with increasing concentration and viscosity of the electrolyte. Besides, the value of electrolyte supersaturation is much less than that required to form a spherical nucleus, but it is sufficient to form a bubble through the stage of a flat nucleus. It is shown that it is possible to predict the change in the size of bubbles with the growth of current density and electrolyte concentration when using the theory of a flat nucleus. Calculations show that the growth*

of the bubbles on the electrode surface occurs through two stages. In the first stage, the bubbles grow on a constant base due to changes in wetting angles. In the second stage, after reaching thermodynamic equilibrium of wetting angles, the growth occurs with decreasing wetting angles and diameters of attachment of the bubbles to the electrode, up to detachment of the bubbles from the electrode surface.

**Keywords:** water electrolysis; size of the bubbles; flat nucleus; wetting angle; base diameter.

#### REFERENCES

1. Nesis E.I. O mekhanizme otryva puzyrei ot nesmachivaemoi gorizontnoi poverkhnosti [On the mechanism of the separation of bubbles from nonwetable horizontal surface]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1965, vol. 165, no. 4, pp. 871-873. (in Russian).

2. Nefedov V.G., Golovko D.A., Atapin A.G. Elektroliticheskoe gazovydelenie v koncentrirovannykh zhchelochnykh rastvorakh [Electrolytic gas evolution in concentrated alkaline solutions]. *East European Scientific Journal*, 2016, vol. 3, no. 10(14), pp. 91-98. (in Russian).

3. Brussieux C., Viers Ph., Roustan H., Rakib M. Controlled electrochemical gas bubble release from electrodes entirely and partially covered with hydrophobic materials. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, pp. 7194-7201.

4. Nefedov V.G., *Vydelenie gazovoi fazy pri elektrolize vody v polyakh massovykh i elektricheskikh sil* [Gas release in water electrolysis in the fields mass and electrical forces]. Ukrainian State University of Chemical Technology Publishers, Dnepropetrovsk, 2008. 293 p. (in Russian).

5. Tawfik M.E., Diez F.J. On the relation between onset of bubble nucleation and gas supersaturation concentration. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 146, pp. 792-797.

6. Moelwyn Hughes E.A., *Physical chemistry*. Pergamon Press, New York, London, Paris, Los Angeles, 1961.