

## ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ЦИНКА ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

© 2016 И. В. Протасова<sup>1</sup>, Л. А. Недобежкина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>ОАО «Концерн «Созвездие», ул. Плехановская, 14, 394018 Воронеж, Россия

e-mail: protasova@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 10.11.2015

**Аннотация.** На основании результатов анализа раствора на растворимые продукты окисления цинка в растворах гидроксида натрия построены парциальные анодные кривые ионизации цинка. Экспериментально показано, что анодный процесс на цинке в щелочном растворе представляет собой совокупность парциальных реакций, закономерности протекания которых зависят от состава раствора и потенциала поляризации. На цинке при анодной поляризации наблюдается отрицательный дифференц-эффект, величина которого меняется с изменением анодного потенциала и концентрации раствора.

**Ключевые слова:** анодное окисление; пассивация; цинк; оксид цинка; гидроксиды цинка; дифференц-эффект; гидроксид натрия.

### ВВЕДЕНИЕ

Понимание закономерностей процесса анодного окисления цинка в щелочных и щелочных цинкатных растворах является важной технологической задачей, решение которой позволит оптимизировать условия получения и функционирования щелочных аккумуляторов, источников водорода, коррозионностойких покрытий. Многочисленные исследования анодного процесса в системе цинк — щелочные растворы указывают на сложный характер его кинетических зависимостей, обусловленный стадийностью электродной реакции [1—6], затруднениями на стадии диффузионного отвода продуктов от поверхности электрода [3, 5], фазообразованием [1—9], а также массопереносом в твердой фазе [3, 5]. При этом рН раствора и его анионный состав определяют природу электрохимически активных частиц [10—15]. Цинк в щелочах растворяется химически с образованием растворимых гидроксо-комплексов, поэтому можно ожидать, что и при анодной поляризации цинка будет иметь место его химическое растворение с заметной скоростью. Более того,  $Zn(OH)_2$  и  $ZnO$ , образующиеся на поверхности электрода в анодном процессе, также химически растворяются в щелочах.

Особенностью анодного поведения цинка и некоторых химически активных металлов является

увеличение скорости саморастворения при внешней анодной поляризации электрода [14—16]. Увеличение скорости саморастворения металла при анодной поляризации сопровождается ростом скорости восстановления деполяризатора (как правило,  $H^+$ -ионов) (отрицательный дифференц-эффект, ОДЭ) [17]. Существует точка зрения, что причиной этого эффекта может быть не только непосредственное взаимодействие молекул воды с металлом, но и с переходящими в раствор мельчайшими частицами металла (теория дезинтеграции или механического разрушения) [17]. Еще одной трактовкой ОДЭ является теория стадийности реакций, предполагающая, что элементарным химическим актом при анодном растворении металла является электронный переход с образованием однозарядных ионов. Последние могут либо окисляться непосредственно на электроде, либо переходить в раствор и там быстро окисляться с образованием двухзарядных ионов и выделением водорода или восстановлением окислителей [17]. Существует также обоснованная точка зрения, что ОДЭ обусловлен анодно-анионной активацией, носящей адсорбционную природу [19—21]. Согласно этим представлениям анионы электролита участвуют как в депассивации отдельных участков поверхности, вытесняя пассивирующие частицы, так и в элементарном акте

ионизации металла. Вместе с тем, анодная поляризация приводит к разрушению защитной пленки кислородных соединений и открывает возможность самоокисления металлов за счет  $H^+$  или  $H_2O$  [18]. Как можно видеть, нет однозначного общего ответа на вопрос о природе отрицательного дифференц-эффекта. Его, вероятно, не может быть, так как эффект определяется природой металла и раствора.

В работе ставится цель получения парциальной анодной кривой анодного окисления цинка в растворах гидроксида натрия и рассмотрения кинетики процесса с учетом парциальных реакций имеющих место на цинковом электроде при его анодной поляризации. Знание кинетических закономерностей всех парциальных реакций протекающих на электроде имеет не только теоретическое значение, оно даст возможность прогнозировать поведение цинка в агрессивных средах.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве рабочего электрода использовали стационарные ( $0.8; 3.60 \text{ см}^2$ ) и вращающийся дисковый ( $r_d = 1.5 \text{ мм}$ ) цинковые электроды, изготовленные из поликристаллического цинка (99.99 % масс.), армированные в эпоксидную смолу. Подготовка поверхности электрода включала зачистку на шлифовальной бумаге с размером зерна абразива менее 10 мкм, полировку водной суспензией MgO на замше, обезжиривание изопропиловым спиртом и промывание бидистиллятом с последующим удалением воды фильтровальной бумагой. Рабочие растворы состава  $X \text{ М NaOH} + Y \text{ Zn}^{2+}$  ( $X = 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 2.0; Y = 0 \div 0.00025$ ) готовили на бидистиллированной воде из реактивов (NaOH, ZnO) марки х. ч. и деаэрировали барботажем х. ч. аргона. Все электрохимические исследования выполнены в условиях постоянной деаэрации продуванием х. ч. аргона через раствор на потенциостатах ИРС—Сомраст, сопряженном с ПК, и П-5848. Потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода, а плотности тока нормированы на геометрическую поверхность.

Измерения проводились в трехэлектродной ячейке для электрохимических исследований с разделенными анодным и катодным пространствами, вспомогательный электрод — платиновый. Хлоридсеребряный электрод сравнения располагался в отдельном отсеке и соединялся с ячейкой посредством капилляра Луггина со шлифом.

Парциальную анодную кривую ионизации цинка получали из результатов анализа раствора

на ионы цинка обратным комплексонометрическим титрованием в присутствии эриохрома черного в качестве индикатора [22]. Электрод перед каждым опытом подготавливали по вышеописанной методике, с помощью подвижного шлифа погружали в деаэрированный рабочий раствор, поляризовали в потенциостатических условиях в течение 1-2 часов. Далее отключали ячейку и определяли количество цинка, перешедшего в раствор за время опыта, и рассчитывали заряд в пересчете на  $Zn^{2+}$  ( $q_a$ ). В процессе поляризации регистрировали ток, проходящий через электрод, и из полученных хроноамперограмм находили заряд, пропущенный через электрод за время опыта ( $q_f$ ). По найденным  $q_a$  и  $q_f$  рассчитывали токи  $i_a$  и  $i_f$  соответственно.

Величина дифференц-эффекта на цинке определялась из соотношения:

$$\Delta = -(q_a - (q_f + q_{korr})) / q_f \cdot 100\%,$$

где  $q_a$  — суммарный заряд, отвечающий растворению анодно-поляризуемого цинка с учетом саморастворения, найденный из результатов анализа раствора;  $q_f$  — анодный заряд, пропущенный через единицу поверхности электрода, найденный их хроноамперограмм;  $q_{korr}$  — заряд, отвечающий переходу цинка в раствор за счет саморастворения.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Природа электрохимических процессов при анодной поляризации цинка в щелочном растворе*

Предварительная термодинамическая оценка состава раствора с учетом констант устойчивости гидроксидных комплексов цинка показала, что в исследованных растворах с pH 12÷13 преобладают растворимые комплексы  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ , участвующие в электродных процессах [1, 10—13, 23]. Полученная экспериментальная зависимость потенциала свободной коррозии от концентрации NaOH в координатах  $\lg E$ —pH описывается уравнением  $\lg E = -0.887 - 0.1182 \cdot pH + 0.0295 \cdot \lg([Zn(OH)_4]^{2-})$ , что отвечает потенциалопределяющей реакции:



Анализ зависимости скорости анодного процесса от концентрации ионов цинка в растворах изученных концентраций до  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М позволил сделать вывод, что порядок анодной реакции по ионам цинка равен нулю. Аналогичные результаты были получены методом измерения импеданса в щелочных цинкатных растворах [12].

Для выявления природы процессов, протекающих на цинке в растворах NaOH при анодной поляризации, были получены потенциодинамические циклические вольтамперограммы (ЦВАГ) в режиме  $E_{\text{стац}}$  — анодная поляризация — катодная поляризация (рис. 1—3). На полученных зависимостях при небольшом смещении потенциала в анодную область (до 30 мВ) регистрируется участок активного растворения цинка, который описывается в координатах  $E-\lg(i)$  прямой с наклоном  $0.042 \pm 0.002$  В. Величина наклона, согласно [24, 25], может быть обусловлена стадийной ионизацией цинка с замедленной стадией отрыва второго электрона и диффузионными ограничениями в растворе.

Наличие диффузионных ограничений в растворе подтверждается зависимостью скорости анодного процесса от скорости вращения электрода на всей области изученных потенциалов. Полученные зависимости в критериальных координатах ( $i-w^{1/2}$ ) линейны, однако не экстраполируются в начало координат, что свидетельствует о смешанном контроле анодного процесса, протекающего на цинке в щелочных растворах [24, 25].

При значительной анодной поляризации наблюдается резкое снижение анодного тока и пассивация цинка (рис. 1—3). Наличие реакций, вызывающих замедление анодного процесса на цинковом электроде уже при потенциалах предпика и пика иллюстрируют хроноамперограммы, полученные при пошаговом, через 20 мВ, смещении потенциала в анодную область и выдерживании при заданном потенциале 300 с. При малой анодной поляризации (до 0.030 В) имеет место незначительное снижение тока после его резкого увеличения при переключении  $E$ , что свидетельствует об отсутствии или низкой скорости образования соединений, блокирующих активные центры. При потенциалах предпика (при анодной поляризации более 0.030 В) и пика ток, после резкого возрастания, несколько уменьшается, стабилизируется и, лишь затем, падает.

Более наглядно характер процессов на цинке при анодных потенциалах иллюстрируют хроноамперограммы, полученные на стандартно подготовленной поверхности электрода в потенциостатических условиях (рис. 4). На них четко регистрируются участки, отвечающие образованию на поверхности электрода соединений, приводящих к пассивации электрода, а их количество возрастает по мере увеличения потенциала анодной поляризации.

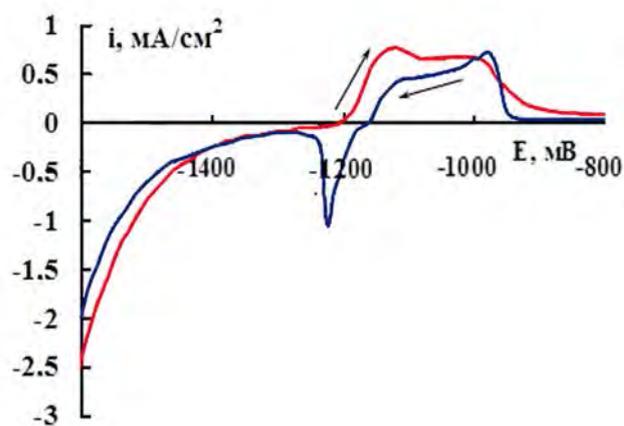


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма на вращающемся (600 об/мин) цинковом электроде в деаэрированном 0.2 М NaOH (скорость развертки 1 мВ/с)

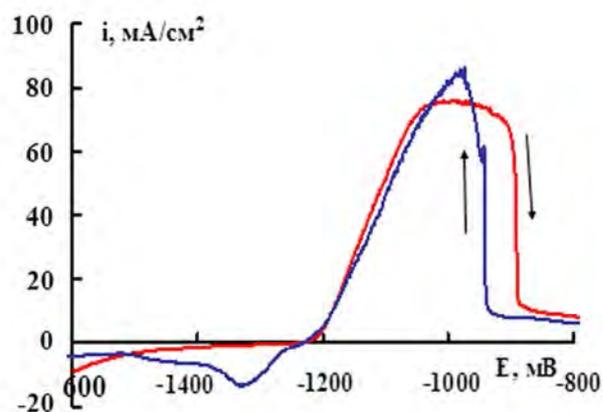


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма на вращающемся (600 об/мин) цинковом электроде в деаэрированном 1 М NaOH (скорость развертки 1 мВ/с)

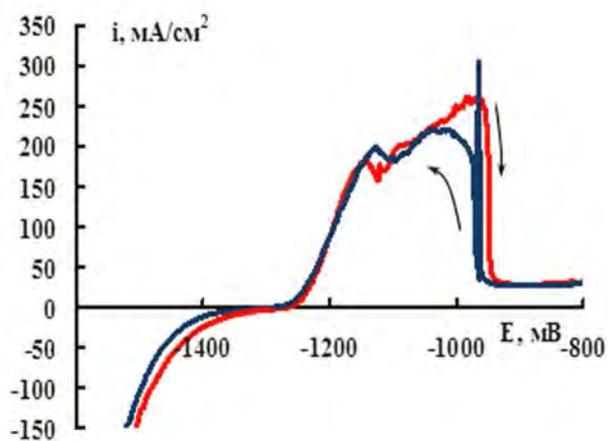
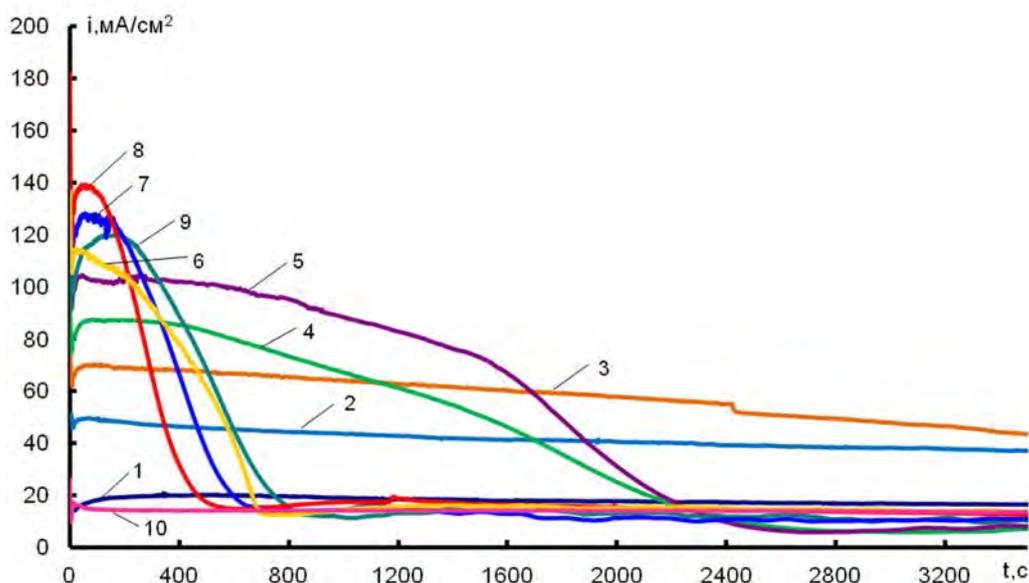


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма на вращающемся (600 об/мин) цинковом электроде в деаэрированном 2 М NaOH (скорость развертки 1 мВ/с)



**Рис. 4.** Хроноамперограммы окисления стационарного цинкового электрода в деаэрированном растворе 2М NaOH при потенциалах:

1 — 1.221 В; 2 — 1.192 В; 3 — 1.163 В; 4 — 1.133 В; 5 — 1.123В; 6 — 1.062 В; 7 — 1.032 В; 8 — 1.012 В; 9 — 0.970 В; 10 — 0.906 В

Циклические вольтамперограммы, полученные на цинковом электроде в растворе 2 М NaOH, характеризуются большими анодными токами при сканировании потенциала из анодной области в катодную (обратная ветвь) и отсутствием максимумов катодного тока (рис. 3). Значение тока при соответствующих потенциалах прямой ветви (при сканировании от стационарного потенциала в анодную область) несколько выше, чем при обратном сканировании, причем соотношение токов меняется в пользу прямого хода при уменьшении концентрации NaOH (рис. 1—3). Такой характер зависимостей может быть обусловлен образованием на поверхности адсорбционного слоя труднорастворимых продуктов окисления цинка, который служит барьером для отвода продуктов его окисления в объем раствора и ограничивает доступ гидроксил — ионов к неокисленной поверхности электрода. Этот слой, согласно [3], носит адсорбционную природу, имеет состав  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ . В свою очередь, адсорбционное соединение  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]_{\text{ads}}$  способно дегидратироваться с образованием оксида цинка, который регистрировали на поверхности цинкового электрода физическими методами [3]. Однако эти соединения образуются обратимо, а увеличение концентрации гидроксил ионов в рабочем растворе способствует переводу их в растворимые формы [26].

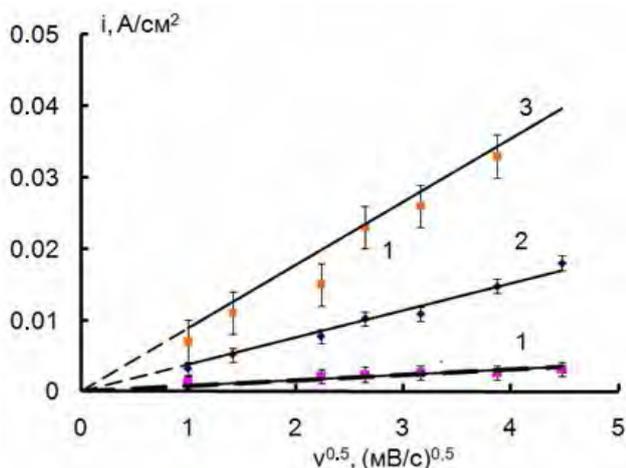
Подтверждением образования пассивирующего слоя на цинке так же служат результаты исследования анодного окисления цинкового электрода в галь-

ваностатических условиях. Зависимость времени окисления от величины накладываемого анодного тока линейна в координатах  $i-t^{1/2}$ , что может свидетельствовать о наличии твердофазно-диффузионных ограничений в суммарном анодном процессе. Отсутствие экстраполяции этой прямой в начало координат демонстрирует, что кинетика анодного процесса определяется не только ими [24, 25].

Наличие твердофазно-диффузионных ограничений анодного процесса также иллюстрирует полученная в работе зависимость скорости анодного процесса при потенциалах пика от скорости развертки потенциала (рис. 5). Основываясь на соотношении Рендолса-Шевчика [25] был рассчитан коэффициент твердофазной диффузии ионов цинка, величина которого составляет  $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $7.9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$  для 0.2 М, 1 М и 2 М NaOH растворов соответственно. Полученные значения могут быть объяснены диффузией ионов цинка в высокодефектном слое формирующегося на поверхности гидроксида цинка или иными изменениями в поверхностном слое электрода. Вероятно, с увеличением концентрации гидроксил-ионов, поверхностный диффузионный слой имеет меньшую толщину и более дефектную структуру, что приводит к увеличению коэффициента диффузии.

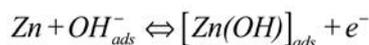
Скорость анодного растворения при всех изученных потенциалах зависит от pH и не зависит от присутствия в растворе  $\text{Zn}^{2+}$ . Основываясь на экс-

периментальных результатах, были найдены порядки анодного процесса по гидроксил-ионам. В области активного растворения цинка  $\partial i/\partial pH$  близок к трем ( $3.32 \pm 0.10$ ), а в области пассивации цинка составил  $2.43 \pm 0.12$ , что отвечает электрохимически активными частицами в области активного растворения —  $[Zn(OH)_3]^-$  и в области потенциалов пассивации —  $[Zn(OH)_2]^-$  [1,2,5].

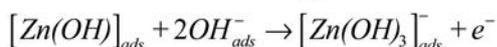


**Рис. 5.** Влияние концентрации раствора NaOH на скорость анодного окисления цинка при потенциале пика в растворах:  
1 — 0.2 М; 2 — 1 М; 3 — 2 М

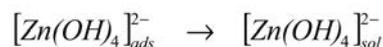
Следует учитывать, что анодный ток расходуется не только на образование пассивирующих соединений цинка, но и на активное растворение. Кроме того, при анодных потенциалах имеет место химическое растворение цинка с водородной деполаризацией и химическое растворение поверхностных гидроксида и оксида цинка. На основании большого объема имеющегося экспериментального материала [1—13, 26] и полученных в данной работе результатов можно предложить следующую схему анодных процессов на цинке в растворах гидроксида натрия. Сначала на поверхности протекает быстрый процесс отрыва первого электрона при одновременной адсорбции гидроксил-иона:



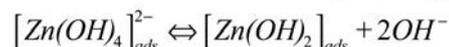
Затем адсорбционный комплекс разряжается, взаимодействуя с адсорбированными на поверхности гидроксил-ионами с образованием растворимого комплекса  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ :



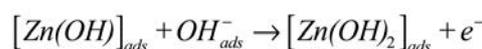
Образовавшийся растворимый комплекс  $[Zn(OH)_4]_{ads}^{2-}$  переходит в раствор, что сопряжено с диффузионными ограничениями:



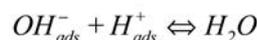
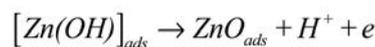
Из-за пересыщения приэлектродного слоя продуктами окисления цинка  $[Zn(OH)_4]_{ads}^{2-}$ , они могут диссоциировать с образованием  $[Zn(OH)_2]_{ads}$



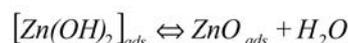
С другой стороны, адсорбционный комплекс  $[Zn(OH)]_{ads}$  может разряжаться, взаимодействуя с адсорбированными на поверхности гидроксил-ионами так же с образованием  $[Zn(OH)_2]_{ads}$ , вызывающим пассивацию цинка:



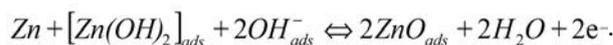
или депротонироваться с образованием  $ZnO_{ads}$ , что также приводит к торможению суммарного процесса [3]



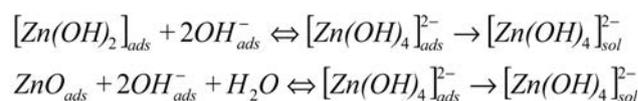
Образующийся  $[Zn(OH)_2]_{ads}$ , в свою очередь, может дегидратироваться:



Авторы [27] считают, что в области пассивности возможно протекание процесса, также приводящего к пассивации:



Следует отметить, что в области существования на поверхности гидроксида и оксида, цинк переходит в раствор за счет их химического растворения при взаимодействии с адсорбированными гидроксил-ионами:



При этом скорость процесса не зависит от поляризации, но зависит от гидродинамических условий и твердофазно-диффузионных ограничений.

*Парциальная анодная кривая цинка в щелочном растворе*

Парциальную анодную кривую ионизации цинка получали из результатов анализа раствора на ионы цинка обратным комплексонометрическим титрованием. Однако цинк в концентрированных щелочных растворах очень хорошо рас-

творяется химически, и при оценке закономерностей анодного растворения следует учитывать его саморастворение, которое вносит свой вклад в значения тока:

$$i_a = i_f + i_{korr},$$

где  $i_a$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$  — суммарный ток, найденный по анализу раствора;  $i_{korr}$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$  — ток саморастворения цинка;  $i_f$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$  — ток, приходящийся на электрохимическое растворение цинка. Для определения скорости саморастворения цинка ( $i_{korr}$ ) электрод выдерживали в растворе без поляризации 2-3 часа. Затем раствор анализировали на ионы  $\text{Zn}^{2+}$  и рассчитывали скорость коррозии цинка в деаэрированном спокойном NaOH. Для растворов с концентрацией NaOH 1.0 M и 2.0 M  $i_{korr}$  составил  $0.33 \pm 0.03 \text{ mA}/\text{cm}^2$  и  $2.6 \pm 0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  соответственно. В случае 0.2 M NaOH использование комплексометрического титрования для определения скорости саморастворения оказалось невозможным из-за недостаточной чувствительности метода. Так же для 0.2 M NaOH была исследована только область потенциалов в области пика тока, где скорость процесса окисления цинка была достаточной для дальнейшего анализа раствора на ионы  $\text{Zn}^{2+}$ .

С учетом тока саморастворения цинка были построены парциальные потенциостатические анодные кривые ( $i_a$ ) растворения цинка в спокойных деаэрированных растворах 0.2; 1 и 2M NaOH (рис. 6—8). Следует отметить, что скорость саморастворения принималась постоянной на всей области потенциалов, хотя следует ожидать ее изменение во времени, особенно на начальных этапах.

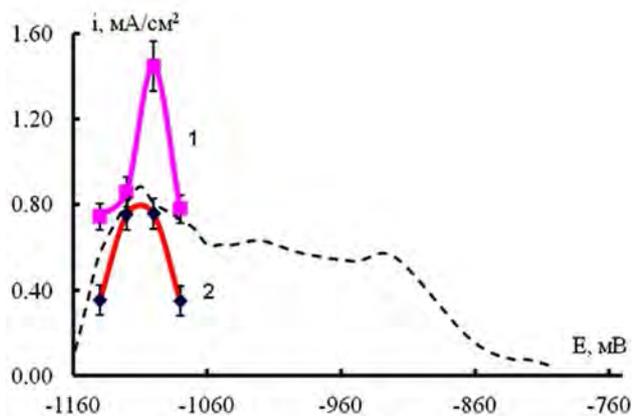


Рис. 6: Парциальные кривые анодного окисления цинка в 0.2M NaOH:

1 — по анализу раствора; 2 — по пропущенному заряду; пунктирная — стационарная анодная кривая, полученная пошаговым смещением потенциала через 10 мВ с выдерживанием при каждом потенциале 300 с

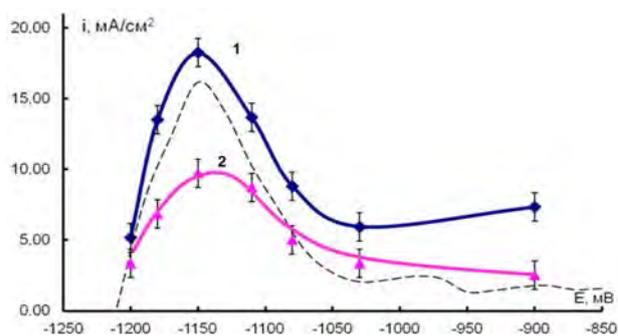


Рис. 7. Парциальные кривые анодного окисления цинка в 1M NaOH:

1 — по анализу раствора; 2 — по пропущенному заряду; пунктирная — стационарная анодная кривая, полученная пошаговым смещением потенциала через 10 мВ с выдерживанием при каждом потенциале 300 с

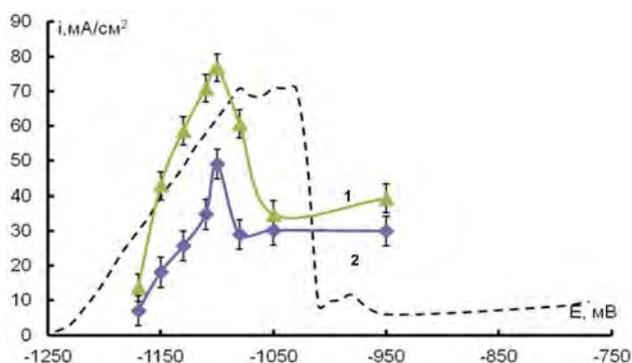


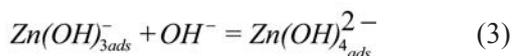
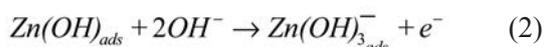
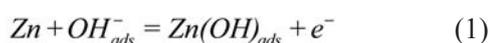
Рис. 8. Парциальные кривые анодного окисления цинка в 2M NaOH:

1 — по анализу раствора; 2 — по пропущенному заряду; пунктирная — стационарная анодная кривая, полученная пошаговым смещением потенциала через 10 мВ с выдерживанием при каждом потенциале 300 с

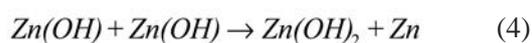
Анализ полученных зависимостей показал, что средняя скорость анодного процесса для цинка  $i_f$ , найденная из хроноамперограмм на всей исследованной области потенциалов во всех исследованных растворах ниже, чем скорость анодного процесса  $i_a$ , полученная по результатам анализа раствора на ионы цинка (рис. 6—8). Положение анодных кривых, отвечающих пропущенному через электрод заряду ( $i_f$ ), по-разному соотносятся со стационарной поляризационной кривой в том же растворе. В 1 M и 2 M NaOH (рис. 7, 8) рассчитанный по заряду ток  $i_f$  намного меньше скорости суммарного анодного процесса (токи стационарной поляризационной кривой), а в 0.2 M NaOH (рис. 6) в исследованной области потенциалов они практически совпадают.

Такое соотношение скоростей обусловлено протеканием на электроде во всей области по-

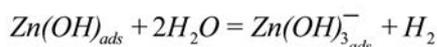
тенциалов процесса окисления цинка с образованием пассивирующего  $[Zn(OH_2)]_{ads}^-$ , что подтверждается характером полученных в процессе потенциостатического растворения цинка хроноамперограмм (рис. 4). В свою очередь, скорость процесса, найденная из анализа раствора на ионы цинка, оказалась выше, не только  $i_p$ , но и скорости суммарного анодного процесса, отвечающего стационарным поляризационным кривым (рис. 6—8). Такое увеличение скорости процесса выхода ионов цинка в раствор при увеличении анодной поляризации электрода может быть обусловлено как развитием поверхности электрода, приводящей к увеличению скорости химического растворения цинка, так и химическим растворением  $Zn(OH_2)$  и  $ZnO$ . Авторы [16] предлагают иное объяснение природы отрицательного дифференц-эффекта. При стадийном растворении металла происходит образование многозарядного иона  $Me^{z+}$ , в нашем случае  $Zn^{2+}$ , не в одну стадию, а путем последовательного отщепления электронов [16]:



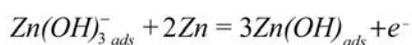
Стадия отщепления второго электрона (2) является замедленной, поэтому становится возможным протекание реакции диспропорционирования, в которую вступают промежуточные частицы одновалентного цинка  $ZnOH$ :



Ионы с низким зарядом, согласно [16] могут адсорбироваться на поверхности металла или мигрировать в объем раствора. При этом часть ионов промежуточной степени окисления может вступать в химическое взаимодействие с компонентами раствора. Такие реакции могут привести к выделению водорода и образованию ионов в устойчивой степени окисления:



без затраты анодного тока. Этим и может быть обусловлен повышенный выход металла по току. Из-за потребления ионов промежуточной степени окисления их концентрация оказывается ниже равновесной и восполняется по реакции



Однако проверить наличие в растворе устойчивых частиц промежуточной степени окисления  $Zn(OH)_{ads}$  в наших условиях не представляется возможным. В свою очередь, авторы [28, 29] показали, что окисление цинка при анодном процессе протекает непосредственно на поверхности цинка без промежуточного образования и разложения пересыщенного цинкатного раствора.

Рассмотрим подробнее закономерности, наблюдаемые для случая 2 М NaOH, где скорость анодного процесса на цинке наибольшая из всех изученных растворов. Сравнение анодной поляризационной кривой, полученной по анализу раствора на ионы цинка (рис. 8, кривая 1), с потенциодинамической (рис. 3) и стационарной (рис. 8, пунктирная кривая) анодными поляризационными кривыми на цинке показало, что значения потенциалов, при которых наблюдается максимум анодного тока, практически не зависит от способа получения кривой и составляет  $-1.150 \pm 0.010$  В. Анодные зависимости имеют схожий характер и близкие диапазоны потенциалов областей активного растворения цинка и его пассивации. Однако суммарная скорость перехода цинка в раствор превышает скорость анодного процесса, отвечающую, пропущенному через электрод заряду во всей исследованной области потенциалов (табл. 1, рис. 8). Количество цинка, переходящее в раствор за время опыта оказывается выше, чем ожидаемое по закону Фарадея из расчета на пропущенный через электрод заряд. Этот эффект наблюдается (ОДЭ) во всей исследованной области потенциалов. Следует отметить, что величина дифференц-эффекта зависит от потенциала поляризации (табл. 1). При потенциалах восходящей ветви ЦВАГ ( $-1220$  мВ ÷  $-1150$  мВ) величина ОДЭ растет. При дальнейшем смещении потенциала в анодную область ОДЭ уменьшается. Такой характер изменения ОДЭ может быть обусловлен изменением скорости саморастворения металла в результате химического взаимодействия цинка с компонентами раствора. Причиной этого роста ОДЭ при потенциалах восходящей ветви ЦВАГ может быть увеличение числа активных центров, которые могут участвовать в химическом растворении. Максимальное значение ОДЭ, приходящееся на пик анодного тока, так же обусловлено изменением состояния поверхности электрода. И, хотя при потенциалах пика анодного тока скорость пассивации становится преобладающей, на цинке при этих потенциалах происходит локальная депассивация электрода, что сопровождается не только периодическими скач-

ками тока, но и визуально наблюдаемым изменением морфологии поверхности электрода, по данным авторов [3, 5], поверхность становится черной. Еще одним подтверждением такого объяснения может служить резкий скачок тока (прорыв оксидной пленки) на обратной ветви анодной кривой при потенциалах предпика. Дальнейшее уменьшение ОДЭ с поляризацией возможно обусловлено ростом прочного пассивирующего слоя на цинке [1, 3, 4, 5] и, соответственно, его устойчивости к локальному разрушению. При этом в области анодных потенциалов больших 0.900 В, где слой оксида цинка достаточно прочный, разрушения его не происходит, а переход ионов цинка в раствор, скорее всего, протекает за счет химического растворения ZnO с постоянной скоростью, несколько превышающей  $i_{korr}$ .

**Таблица 1.** Характеристики парциальных процессов потенциостатического растворения стационарного цинкового электрода в деаэрированном спокойном растворе 2М NaOH, рассчитанные по результатам анализа раствора на ионы  $Zn^{2+}$

| E, В   | $i_p$ , mA/cm <sup>2</sup> | $i_a$ , mA/cm <sup>2</sup> | $\Delta$ , % |
|--------|----------------------------|----------------------------|--------------|
| -1.220 | 7.10                       | 13.69                      | -92.84       |
| -1.200 | 18.13                      | 42.9                       | -136.51      |
| -1.180 | 25.67                      | 58.65                      | -128.49      |
| -1.160 | 34.77                      | 70.88                      | -103.87      |
| -1.130 | 29.03                      | 60.63                      | -108.87      |
| -1.100 | 24.73                      | 34.84                      | -40.89       |
| -0.800 | 8.11                       | 11.39                      | -134.87      |

Было выяснено, что величина дифференц-эффекта, зависит от состава раствора (табл. 1—3; рис. 6—8). При потенциалах предпика и в области пассивации цинка величина отрицательного дифференц-эффекта уменьшается с ростом концентрации щелочи, а при потенциалах пика увеличивается с ростом концентрации NaOH. В 2 М NaOH величина дифференц-эффекта повторяет характер анодной кривой: от малых значений в области потенциалов восходящей ветви пика к максимуму в области потенциала пика и дальнейшее снижение в области пассивности цинка. При переходе к менее концентрированным растворам характер зависимости дифференц-эффекта от потенциала систематически меняется. В 1 М NaOH при начальном

росте в области активного растворения дифференц-эффект незначительно снижается к потенциалу. В 0.2 М NaOH дифференц-эффект принимает минимальное значение в области потенциала пика.

**Таблица 2.** Характеристики парциальных процессов потенциостатического растворения стационарного цинкового электрода в деаэрированном спокойном растворе 1М NaOH, рассчитанные по результатам анализа раствора на ионы  $Zn^{2+}$

| E, В   | $i_p$ , mA/cm <sup>2</sup> | $i_a$ , mA/cm <sup>2</sup> | $\Delta$ , % |
|--------|----------------------------|----------------------------|--------------|
| -1.200 | 3.34                       | 5.49                       | -54.55       |
| -1.180 | 6.86                       | 13.52                      | -92.11       |
| -1.170 | 3.65                       | 8.39                       | -120.93      |
| -1.150 | 4.73                       | 8.24                       | -67.04       |
| -1.110 | 8.74                       | 13.67                      | -52.64       |
| -1.080 | 5.01                       | 8.82                       | -69.43       |
| -1.030 | 3.34                       | 6.27                       | -77.78       |
| -0.900 | 2.51                       | 7.33                       | -178.56      |

**Таблица 3.** Характеристики парциальных процессов потенциостатического растворения стационарного цинкового электрода в деаэрированном спокойном растворе 0.2М NaOH, рассчитанные по результатам анализа раствора на ионы  $Zn^{2+}$

| E, мВ  | $i_p$ , mA/cm <sup>2</sup> | $i_a$ , mA/cm <sup>2</sup> | $\Delta$ , % |
|--------|----------------------------|----------------------------|--------------|
| -1.140 | 0.36                       | 0.75                       | -109.56      |
| -1.120 | 0.75                       | 0.86                       | -14.00       |
| -1.100 | 0.76                       | 1.45                       | -118.90      |
| -1.080 | 0.35                       | 0.78                       | -121.79      |

При потенциалах восходящей ветви пика процесс протекает по двум направлениям с сопоставимыми скоростями: активное растворение цинка, сопровождающееся развитием поверхности и закрытие активных центров адсорбционными пассивирующими гидроксо-комплексами цинка. Пока скорость образования новых активных центров превышает скорость их пассивации, дифференц-эффект растет, т. к. на этих активных центрах возможно протекание процесса химического растворения цинка, наряду с электрохимическим. Как только концентрация активных центров, закрытых

пассивирующими комплексами превышает концентрацию активных центров, на которых протекает образование растворимых продуктов, скорость суммарного процесса падает, и одновременно падает скорость саморастворения цинка, что приводит к уменьшению отрицательного дифференциального эффекта. В области пассивности цинка возможно возрастание ОДЭ за счет растворения оксида и гидроксида цинка.

С уменьшением концентрации щелочи уменьшается скорость анодного процесса в целом (рис. 1—3). Следует ожидать, что соотношения скоростей процессов, одновременно протекающих на цинковом электроде в 1 М и 0.2 М NaOH, смещается в пользу пассивации активных центров. Это приводит к уменьшению доли поверхности электрода, растворяющейся по химическому и электрохимическому механизмам и увеличению доли запассивированной поверхности. Такое изменение соотношения скоростей процессов приводит к снижению отрицательного дифференциального эффекта при потенциалах пика из-за снижения скорости образования растворимых продуктов окисления цинка.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов анализа раствора на растворимые продукты окисления цинка в растворах гидроксида натрия получены парциальные анодные кривые ионизации цинка в 0.2—2.0 М NaOH. Экспериментально показано, что анодный процесс на цинке в щелочном растворе представляет собой совокупность парциальных реакций, закономерности протекания которых зависят от состава раствора и потенциала поляризации. На цинке при анодной поляризации наблюдается отрицательный дифференциальный эффект, величина которого меняется с изменением анодного потенциала и концентрации раствора. Результаты исследования позволяют сделать вывод, что причиной сложного характера анодных зависимостей на цинке в растворах щелочей является изменение соотношения скоростей парциальных реакций анодного окисления цинка с поляризацией, что в свою очередь, связано изменением состояния электрохимически активной поверхности электрода. Представляется возможным в дальнейшем оценить скорости отдельных реакций анодного процесса на цинке с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом [30].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bockris J. O'M, Nagy Z., Damjanovic A. // *J. of Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, № 3, pp. 285—295.
2. Элькин К. М., Михаленко М. Г., Флеров В. Н. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 1978, т. 28, № 6, с. 849—851.
3. Hull M. N., Ellison J. E., Toni J. E. // *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, № 2, pp. 192—198.
4. Гунько Ю. Л., Шишов В. И., Флеров В. Н. // *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*, 1990, т. 33, № 8, с. 87—90.
5. Zhang Xiaoge Gregory *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York and London, 1996, p. 68.
6. Abd El Aal E. E. // *Corrosion Science*. 2008, vol. 50, № 1, pp. 47—54.
7. Abd El Aal E. E. // *Corrosion Science*. 2008, vol. 50, pp. 41—46.
8. Diggle J. W., Despic A. R., Bockris J. O'M. // *J. of Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, № 11, pp. 1503—1514.
9. Aurian-Blajeni B. Tomkiewicz M. // *J. Electrochemical Science and Technology*. 1995, vol. 132, № 7, pp. 1511—1515.
10. Подгорнова Л. П., Кузнецов Ю. И., Гаврилова С. В. // *Защита металлов*, 2003, т. 39, № 3, с. 217.
11. Кузнецов Ю. И., Подгорнова Л. П. // *Защита металлов*, 2006, т. 42, № 1, с. 76—82.
12. Резникова Л. А., Александрова Д. П., Кабанов Б. Н. // *Электрохимия*, 1980, т. 16, № 4, с. 576—582.
13. Резайте В., Дереш Л. // *Защита металлов*, 2006, т. 42, № 4, с. 368—372.
14. Томашов Н. Д. *Теория коррозии и защиты металлов*. Москва, АН СССР, 1959, 423 с.
15. Григорьев В. П., Гонтмахер Н. М., Гершанова И. М. // *Электрохимия*, 1984, т. XX, вып. 2, с. 268—271.
16. Исайчева Л. А., Трепак Н. М., Ильина Л. К., Львов А. Л. // *Защита металлов*, 2006, т. 42, № 4, с. 425—429.
17. Зарцын И. Д. Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж, 1999, 54 с.
18. Скорчеллетти В. В. *Теоретические основы коррозии*. Ленинград, Химия, 1973, с. 211—221.
19. Давыдов А. Д., Камкин А. Н. // *Электрохимия*, 1978, т. 14, № 7, с. 379—392.
20. Колотыркин Я. М., Попов Ю. А., Алексеев Ю. В. // *Итоги науки и техн. Коррозия и защита от коррозии*, 1982, т. 9, с. 88—138.
21. Попов Ю. А. // *Электрохимия*, 1986, т. 22, № 6, с. 762—767.
22. Живописцев В. П. *Аналитическая химия цинка*. Москва, Наука, 1975, 198 с.
23. Маслий А. Н., Шапник М. С., Кузнецов А. К. // *Электрохимия*, 2001, т. 37, № 6, с. 722—730.
24. Киш Л. *Кинетика электрохимического растворения металлов*. Москва, Мир, 1990, 272 с.

25. Галюс. З. *Теоретические основы электрохимического анализа*. Москва, Мир, 1974, 552 с.
26. Aurian-Blajeni B. Micha Tomkiewicz<sup>1</sup>. // *J. Electrochemical Science and Technology*, 1995, vol. 132, № 7, pp. 1511—1515.
27. Scholl P., Shan X., Bonham D., Prentice G. A. // *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, № 4, pp. 895—899.
28. Назмутдинов Р. Р., Шапник М. С., Стародубец Е. Е., Петров Т. П. // *Электрохимия*, 2002, т. 38, № 12, с. 1479—1486.
29. Кравцов В. И., Цвентарный Е. Г., Куртова О. Ю., Носов С. Н. // *Электрохимия*, 2001, т. 37, № 6, с. 658—667.
30. Кудряшов Д. А. Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2008, 193 с.

## FEATURES OF ZINC DISSOLUTION AT ANODE POLARIZATION IN THE SODIUM HYDROXIDE SOLUTION

©2016 I. V. Protasova<sup>1</sup>, L. F. Nedobezhkina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia

<sup>2</sup>JSC «Concern «Sozvezdie», st. Plekhanovskay, 14, 394018 Voronezh, Russia

e-mail: protasova@chem.vsu.ru

Received 11.02.2016.

**Abstract.** The aim of the present study is to determine the partial anodic curve of zinc in sodium hydroxide solution (0.2—2 M) at anodic polarization stationary zinc electrode.

The study consists of the two parts. The first part includes the determination of the anode process kinetic characteristics on zinc electrode in 0.2 to 2 M sodium hydroxide.

The anodic dissolution of zinc in sodium hydroxide solutions has been studied with the help of steady-state and transient measurements. It was found the electrochemically-active ions for various anodic potential ranges, the order of the anodic reaction with respect to hydroxide ions and ions of zinc. The mechanism of the anodic process on zinc in the alkali based on the experimental results and previously published data was proposed.

On the next step, based on the testing of the solution on zinc-ion the partial anodic curve of zinc was obtained. For determine the amount of dissolved zinc was used reverse complexometric titration method. The negative differential effect was registered during the anodic polarization of zinc. It was shown experimentally that the value of differential effect depends on the concentration of the alkali solution and anodic polarization range.

It is proposed to explain the resulting effect by changing the speed ratio of the partial oxidation reaction of zinc anode with a polarization which, in turn, is due a change of state of the electrochemically active surface of the electrode.

**Keywords:** anodic oxidation; passivity; zinc; zinc oxide; zinc hydroxide; Differential effect; sodium hydroxide.

### REFERENCES

1. Bockris J. O'M, Nagy Z., Damjanovic A. *J. of Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, no. 3, pp. 285—295. DOI 10.1149/1.2404188 Available at: <http://jes.ecsdl.org/content/119/3/285.abstract> (accessed 11 February 2016)
2. Jel'kind K.M., Mihalenko M. G., Flerov V. N. *Izv. vuzov. Himija i him. tehnologija*, 1978, vol. 28, no. 6, pp. 849—851.
3. Hull M. N., Ellison J. E., Toni J. E. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, no. 2, pp. 192—198. DOI 10.1149/1.2407463 Available at: <http://jes.ecsdl.org/content/117/2/192.abstract> (accessed 11 February 2016)
4. Gun'ko Ju.L., Shishov V. I., Flerov V. N. *Izv. vuzov. Himija i him. Tehnologija*, 1990, vol. 33, no. 8. pp. 87—90.
5. Zhang Xiaoge Gregory *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York and London, 1996, p. 68.
6. Abd El Aal E. E. *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, no. 1, pp. 47—54. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.06.027 Available at: <http://elibrary.ru/item.asp?id=12079312> (accessed 11 February 2016)
7. Abd El Aal E. E. *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, no. 1, pp. 41—46. DOI 10.1016/j.corsci.2007.05.033 Available at: <http://elibrary.ru/item.asp?id=12079315> (accessed 11 February 2016)
8. Diggle J. W., Despic A. R., Bocris J. O'M. *J. of Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, no. 11, pp. 1503—1514. DOI: 10.1149/1.2411588 Available at: <http://jes.ecsdl.org/content/116/11/1503.abstract> (accessed 11 February 2016)

9. Blajeni B. Aurian, Tomkiewicz M. *J. Electrochemical Science and Technology*, 1995, vol. 132, no. 7, pp. 1511—1515.
10. Podgornova L. P., Kuznecov Ju.I., Gavrilova S. V. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2003, vol. 39, no. 3, pp. 217—221. DOI: 10.1023/A:1023954817961 Available at: <http://elibrary.ru/item.asp?id=13424485> (accessed 11 February 2016)
11. Kuznecov Ju.I., Podgornova L.P. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*. 2006, vol. 42, no. 1, pp. 69—74. DOI: 10.1134/S0033173206010139
12. Reznikova L. A., Aleksandrova D. P., Kabanov B.N. *Elektrohimija*, 1980, vol. 16, no. 4, pp. 576—582.
13. Rezajte V., Deresh L. *Zashhita metallov*, 2006, vol. 42, no. 4, pp. 368—372.
14. Tomashov N. D. *Teorija korrozii i zashhity metallov*. Moscow, AN SSSR Publ., 1959, 423 p.
15. Grigor'ev V. P., Gontmaher N. M., Gershanova I. M. *Elektrohimija*, 1984, vol. 20, no. 2, pp. 268—271.
16. Isajcheva L. A., Trepak N. M., Il'ina L.K., L'vov A. L. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2006, vol. 42, no. 4, pp. 389—393. DOI: 10.1134/S0033173206040138 Available at: <http://elibrary.ru/item.asp?id=13511833> (accessed 11 February 2016)
17. Zarcyn I. D. Diss. kand. him. nauk. Voronezh, 1999. 54 p.
18. Skorshelletti V. V. *Teoreticheskie osnovy korrozii*. Leningrad, Himija Publ., 1973, pp. 211—221.
19. Davydov A. D., Kamkin A. N. *Elektrohimija*, 1978, vol. 14, no. 7, pp. 379—392.
20. Kolotyркиn Ja.M., Popov Ju.A., Alekseev Ju.V. *Itogi nauki i tehn. Korrozija i zashhita ot korrozii*, 1982, vol. 9, pp. 88—138.
21. Popov Ju.A. *Elektrohimija*, 1986, vol. 22, no. 6, pp. 762—767.
22. Zhivopiscev V. P. *Analiticheskaja himija cinka*. Moscow, Nauka Publ., 1975, 198 p.
23. Maslij A. N., Shapnik M. S., Kuznecov An.K. *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 37, no. 6, pp. 615—622. DOI: 10.1023/A:1016622702441 Available at: <http://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1016622702441> (accessed 11 February 2016)
24. Kish L. *Kinetika jelectrohimicheskogo rastvoreniya metallov*. Moscow, Mir Publ., 1990, 272 p.
25. Galjus. Z. *Teoreticheskie osnovy jelectrohimicheskogo analiza*. Moscow, Mir Publ., 1974, 552 p.
26. Aurian-Blajeni B., Tomkiewicz M. *J. Electrochemical Science and Technology*, 1995, vol. 132, no. 7, pp. 1511—1515.
27. Scholl P., Shan X., Bonham D., Prentice G. A. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, no. 4, pp. 895—899. DOI: 10.1149/1.2085743 Available at: <http://jes.ecsdl.org/content/138/4/895.abstract> (accessed 11.02.2016)
28. Nazmutdinov R. R., Shapnik M. S., Starodubec E. E., Petrov T. P. *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 38, no. 12, pp. 1339—1345. DOI: 10.1023/A:1021676923677 Available at: <http://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1021676923677> (accessed 11 February 2016)
29. Kravcov V. I., Cventarnyj E. G., Kurtova O. Ju., Nosov S. N. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001, vol. 37, no. 6, pp. 559—568. DOI: 10.1023/A:1016654114736 Available at: <http://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1016654114736> (accessed 11 February 2016)
30. Kudrjashov D. A. Diss. kand. him. nauk. Voronezh, 2008, 193 p.

---

*Протасова Ирина Валентиновна* — к. х. н., доцент кафедры физической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета; тел.: +7(473) 2208538, e-mail: [protasova@chem.vsu.ru](mailto:protasova@chem.vsu.ru)

*Protasova Irina V.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208538, e-mail: [protasova@chem.vsu.ru](mailto:protasova@chem.vsu.ru)

*Недобежкина Людмила Александровна* — магистр химии, инженер-химик, ОАО «Концерн «Созвездие»; тел.: +7(473) 2)208—538, e-mail: [aleschina.lyudmila2011@mail.ru](mailto:aleschina.lyudmila2011@mail.ru)

*Nedobezhkina Ljudmila Al.* — Master of Chemistry, Engineer-chemists, JSC «Concern «Sozvezdie»; ph.: +7(473) 2208538, e-mail: [aleschina.lyudmila2011@mail.ru](mailto:aleschina.lyudmila2011@mail.ru)