

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И СТИМУЛЯТОРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА КИНЕТИКУ РВВ НА ЖЕЛЕЗЕ И ДИФФУЗИЮ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНУЮ МЕМБРАНУ

© 2004 В.И. Вигдорович¹, Л.Е. Цыганкова¹, М.В. Вигдорович²

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина¹
 Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН²

Поступила в редакцию 17.06.07

Исследовано влияние природы и состава смешанного растворителя в системах $C_2H_4(OH)_2 - H_2O$ и $C_2H_5OH - H_2O$, концентрации ионов водорода, роданида калия и гидроарсената натрия на кинетику РВВ на железе и диффузию водорода через стальную мембрану при потенциале коррозии и анодной поляризации ее входной стороны. Рассчитаны энергии взаимодействия H^s - и H^r - форм водорода с металлом как функция заряда его поверхности и сопоставлены с результатами эксперимента.

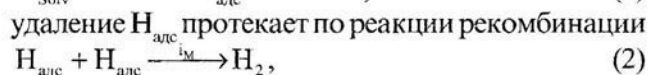
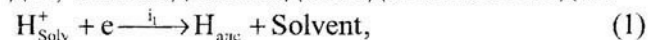
ВВЕДЕНИЕ

Катодная реакция выделения водорода (РВВ), несомненно, сыграла выдающуюся роль в изучении и обобщении закономерностей электрохимической кинетики [1,2]. Трудно преувеличить и прикладное значение этого процесса не только как целевой реакции, используемой, например, для получения электролитического водорода, но и ведущей к многочисленным негативным последствиям. Одним из них является наводороживание металлов, вызывающее подчас резкое ухудшение физико-химических характеристик конструкционных материалов, водородную хрупкость [3 – 4] и огромные экономические и экологические потери. В силу этих причин интерес к изучению кинетических закономерностей РВВ и вызываемых ею прикладных эффектов до сих пор не ослабевает [4 – 8]. Более того, он стимулируется целым рядом проблем, обусловленных, в частности, интенсивным развитием водородной энергетики.

В настоящей статье поставлены и рассматриваются вопросы связи кинетики и механизма РВВ на железе с потоком твердофазной диффузии через стальную мембрану. Этой стороне РВВ, изучаемой многие десятилетия, посвящено большое количество исследований, частично обобщенных в [4, 9].

Рассматривая некоторые частные закономерности, отметим, что в кислых водных растворах поток диффузии водорода i_H через стальную мембрану пропорционален плотности катодного тока на ее поляризационной стороне [10, 11]. Одновре-

менно, при прочих равных условиях, i_H должен зависеть от степени заполнения поверхности атомарным водородом $H_{алс}$ (θ_H) и, следовательно, от механизма РВВ независимо от природы доноров протонов и замедленной стадии [12, 13]. Принимается применительно к железу в кислых сульфатных средах, что вслед за посадкой адатомов на стадии



лимитирующей в механизме РВВ (1) – (2), и в результате абсорбции в металл



за счет твердофазной диффузии. Однако такой подход не может объяснить вида функции $i_H = f(i_k)$ в широкой области катодной поляризации $\Delta E_k = E_{кор} - E$ входной стороны стальной мембраны. i – скорость РВВ. E – потенциал ее при наложении внешнего катодного тока.

Постулируется, что при высоких E , обуславливающих смену доноров протонов H_3O^+ на H_2O , реализуются процессы:



Разряд воды лимитируется электрохимической десорбцией (4б), а величины θ_H и i_H быстро снижаются с катодным сдвигом потенциала. Следует иметь в виду, что в последнем случае разряд H_3O^+ по (1) на предельном токе сохраняется, хотя его скорость, видимо, понижается в результате нейт-

рализации ионов гидроксония частицами OH^- в диффузной части ДЭС. Изменения θ_{11} могут быть обусловлены и влиянием потенциала на адсорбционную способность H и H_2O , выступающих в роли конкурирующих частиц, если они способны адсорбироваться на одних и тех же активных центрах. Действительно, на атомах $\text{H}_{\text{алс}}$ в составе диполя $\text{H}_{\text{алс}} - \text{Fe}_{\text{тв}}$ сосредоточен отрицательный заряд, как и на кислороде воды. Если принять, что вода адсорбируется на железе кислородным концом, то сдвиг потенциала в катодную область, сопровождаемый ростом отрицательного заряда поверхности (q), по – разному сказывается на величине $\Delta\text{H}_{\text{алс}}$ конкурирующих частиц. Следовательно, функция $\Delta\text{H}_{\text{алс}} = f(q)$ для них различна. Если же со сдвигом q в отрицательную область произойдет переориентация диполя воды, то влияние q на θ_{11} станет еще более существенным. Вместе с тем, оценивая возможную роль q в закономерностях конкурентной адсорбции ад-атомов водорода и молекул растворителя, мы в данном случае не формулируем конкретную задачу, а лишь показываем, что многие факторы, несомненно, оказывающие влияние на адсорбцию водорода металлом, практически вообще не изучались. К ним следует отнести глобальную проблему роли растворителя в кинетике РВВ и твердофазной диффузии водорода из растворов электролитов и частные задачи, позволяющие с различных сторон подойти к ее решению. Среди них влияние сольватной формы протонов, находящихся в ДЭС и объеме раствора, природы молекул растворителя, определяющих характер поверхностной сольватации. Принципиально важной является и оценка с единых позиций одновременного воздействия природы растворителя и стимуляторов процесса твердофазной диффузии (ТД), позволяющая получить существенно новую информацию о закономерностях РВВ и ТД водорода в металл. Наконец, важным является интерпретация влияния различных форм адсорбированного водорода, их концентрации, энергии связи и дипольного момента системы $\text{Me} - \text{H}$, заряда поверхности металла, изменение которого определяется внешней катодной и анодной поляризацией, на природу лимитирующей стадии, кинетику РВВ и диффузию водорода через стальную мембрану. О возможном существовании различных форм $\text{H}_{\text{алс}}$ на железе сообщается в [5 – 7], платине [14]. Работами [15, 16] обосновано существование H^+ – формы (расположенной вне

металла на некотором удалении от его поверхности) – и H^{δ} – формы (концентрирующейся на глубине нескольких монослоев от поверхности на d-металлах (W, Cu, Pt, Ni). Согласно [17], эти же формы существуют и на s-металлах.

РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЯ СПИРТОВЫЕ РАСТВОРЫ

В силу основных свойств воды по отношению к спиртам в системах $\text{R}(\text{OH})_k - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$ в присутствии небольших добавок H_2O происходит пересольватация протона по реакции (предельные спирты) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-k}(\text{OH})_k\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_n\text{H}_{2n+2-k}(\text{OH})_k$ (5)

В определенной области соотношения $C_{\text{спирт}}/C_{\text{вода}}$ появляются две сольватные формы протона. Одновременно снижается исходная концентрация воды. Константа равновесия уравнения (5) в виде

$$K_c = (c_{\text{ROH}_k} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}) / c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

для простейших одноатомных спиртов и этиленгликоля приведены в таблице 1.

Одновременно с изменением состава смешанного растворителя меняется природа частиц, обуславливающих поверхностную сольватацию металла. По мере введения воды в кислые спиртовые среды возможны следующие соотношения форм частиц, сольватирующих протон, что существенно для РВВ, и поверхность металла.

1. $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-k}(\text{OH})_k\text{H}^+ / \text{C}_n\text{H}_{2n+2-k}(\text{OH})_k$.
2. $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-k}(\text{OH})_k\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+ / \text{C}_n\text{H}_{2n+2-k}(\text{OH})_k, \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{C}_n\text{H}_{2n+2-k}(\text{OH})_k, \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

Случай (2) характеризует смешанную адсорбцию растворителя. Случай (4) не обязательно реализуется в чисто водных средах. Таким образом, исследование систем $\text{ROH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$ позволяют оценить влияние на кинетику и механизм РВВ и диффузию водорода через мембрану следующих условий:

- а) наличие единственной формы разряжающегося протона $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-k}(\text{OH})_k\text{H}^+$ на поверхности металла, сольватированного $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-k}(\text{OH})_k$;
- б) участие параллельно двух форм протона ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2-k}(\text{OH})_k\text{H}^+$ и H_3O^+) в реакции Фольмера на поверхности металла, сольватированной спиртом;
- в) разряд иона гидроксония на поверхности металла сольватированной спиртом;
- г) РВВ с участием иона гидроксония на поверхности металла, сольватированного водой в присутствии спирта в объеме раствора.

Случай (в) наблюдается благодаря тому обстоятельству, что полная пересольватация протона по мере введения воды заканчивается гораздо быст-

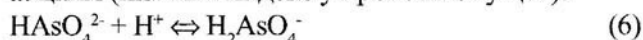
Влияние природы спирта и температуры на величину K_c [18]

Спирт	Температура, °С			
	20	25	30	40
CH ₃ OH	0,2420	0,2780	0,3170	0,4100
C ₂ H ₅ OH	0,0610	0,0720	0,0840	0,1130
н – C ₃ H ₇ OH	0,0430	0,0510	0,0600	0,0870
изо – C ₃ H ₇ OH	0,0076	0,0091	0,0110	0,0160
изо – C ₄ H ₉ OH	0,0160	0,0195	0,0233	0,0327
C ₂ H ₄ (OH) ₂	0,3210	0,3720	0,4190	0,535

рее, чем поверхности [19]. В целом, возможности изучения роли объемной (протон) и поверхностной (металл) сольватации в подобных смешанных системах гораздо шире, чем в водных средах.

СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННЫХ СТИМУЛЯТОРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ

Гидроарсенат –ионы. В исследуемых условиях при наличии достаточной концентрации ионов H^+ гидроарсенат – ионы протонируются по реакциям (нижний индекс у протона опущен):



Для водных растворов в изотермических условиях (25°С) отношения $C_{H^+} \cdot C_{HAsO_4^{2-}} / C_{H_2AsO_4^-}$ и $C_{H^+} \cdot C_{H_2AsO_4^-} / C_{H_3AsO_4}$ равны соответственно $1,05 \cdot 10^{-7}$ и $5,98 \cdot 10^{-3} M$ [20]. В растворе одновременно могут присутствовать два вида мышьяксо­держащих частиц (МСЧ), различающихся, возможно, по адсорбционной способности, стимулированию диффузии водорода в металл, воздействию на кинетику РВВ [21]. При минимальной изученной исходной концентрации $HAsO_4^{2-}$ (0,5 мМ) и $C_{H^+}^0 \leq 1$ мМ основной мышьяк­содержащей частицей в растворе является $H_2AsO_4^-$ (Рис. 1а); примерно, на порядок ниже $C_{H_3AsO_4}$ и исчезающе мала $C_{HAsO_4^{2-}}$. С ростом $C_{H^+}^0$ до 10 мМ содержание мышьяковой кислоты быстро возрастает, а дигидроарсенат –ионов, напротив, снижается. Равенство $C_{H_3AsO_4}$ и $C_{H_2AsO_4^-}$ достигается при $C_{H^+}^0$, равной 7 мМ ($C_{HAsO_4^{2-}}$ близка к нулю).

Десятикратное повышение содержания мышьяка заметно меняет картину (рис. 1б). Начиная с $C_{H^+}^0 > 5$ мМ, зависимость $C_{H_3AsO_4}$ от $C_{H^+}^0$ имеет ярко выраженный характер, а функция $C_{H_2AsO_4^-} = f(C_{H^+}^0)$ проходит через максимум (5мМ H^+). При $C_{H^+}^0 < 1$ мМ анион $HAsO_4^{2-}$ остается основной мышьяк­содержащей частицей. Концентрации

$H_2AsO_4^-$ и $HAsO_4^{2-}$ равны при $C_{H^+}^0 = 1,5$ мМ, когда $C_{H_3AsO_4}$ много меньше содержания заряженных форм МСЧ. Последующий рост $C_{HAsO_4^{2-}}^0$ вдвое (рис. 1в) качественно не изменяет характера зависимости $C_{H_2AsO_4^-} = f(C_{H^+}^0)$.

При переходе к этиленгликолевым средам и смешанным растворителям, богатым спиртом (до 10

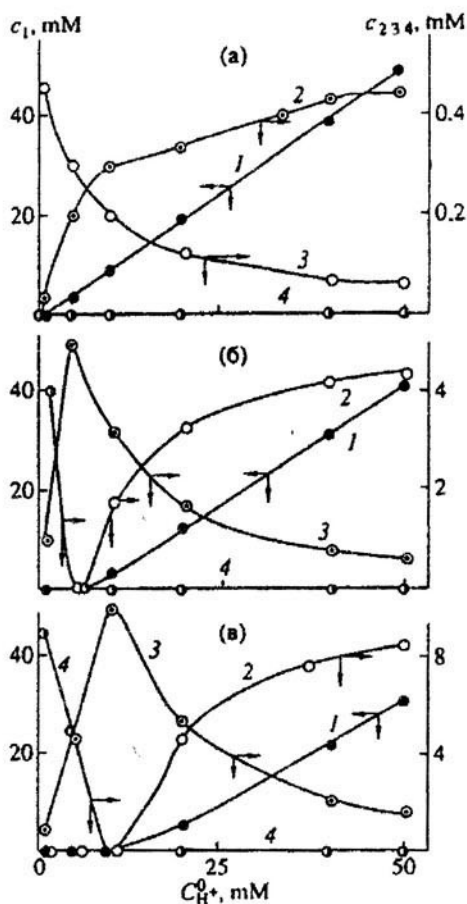


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации ионов водорода (1), H_3AsO_4 (2), $H_2AsO_4^-$ (3), $HAsO_4^{2-}$ (4) от исходной концентрации H_3O^+ при 25°С в водном растворе сильной одноосновной кислоты. ΣC_{As}^0 , мМ: а – 0,5; б – 5; в – 10.

мас. % воды (молярная доля воды – 0,276)), соответствующие величины констант равновесия процесса (6,7) неизвестны. Ситуация усугубляется тем, что в нивелирующих растворителях, в том числе и в $C_2H_4(OH)_2$, сила кислот уменьшается несмотря на сравнительно высокую диэлектрическую проницаемость этиленгликоля ($\epsilon = 37,7$) [22]. Однако, из экспериментальных данных [23] следует, что относительное изменение силы незаряженных и анионных кислот (ΔpK_a) при переходе к спиртовым средам невелико и много меньше ΔpK_a катионных и незаряженных соединений такого рода. Таким образом, результаты подобных оценок в водных и этиленгликолевых растворах вполне сопоставимы.

Роданид калия. В водных растворах протонирование роданид-иона по реакции

$$CNS^- + H^+ \leftrightarrow HCNS \quad (8)$$

маловероятно, т.к. $K_a = 1,4 \cdot 10^{-1}$ [20]. Однако в спиртовых средах HCl с малым содержанием воды равновесие (8) может быть сдвинуто вправо и, следовательно, необходимо учитывать наличие в растворе двух форм (молекулярной и ионной) серусодержащих частиц. С введением воды в результате роста эффективной диэлектрической проницаемости смешанного растворителя и K_a роданистоводородной кислоты взаимодействием (8) можно пренебречь.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованы растворы состава x M HCl + $(1 - x)$ M LiCl, полученные насыщением $C_2H_4(OH)_2$, C_2H_5OH , H_2O , либо смешанных растворителей на их основе сухим хлористым водородом с последующей оценкой $C_{H_{2O}^{вод}}$ титрованием щелочью и введением сухого хлористого лития до постоянной ионной силы. Для приготовления растворов использовали этиленгликоль квалификации “ч.д.а.” с исходным содержанием воды 0,15 мас.%, очищенный и обезвоженный этанол ($C_{H_2O}^{этанол}$ до 0,1 мас.%, хроматографическая оценка), вода – бидистиллят. Кинетика РВВ ($C_{HCl} = 0,1 - 0,99$ M) исследована на железе армо при комнатной температуре с использованием потенциостата П5827м в двух экспериментальных сериях (измерения относительно водного насыщенного хлоридсеребряного и равновесного водородного электрода в том же растворе (водородная атмосфера)). Получены кинетические параметры РВВ при постоянном потенциале (E) и перенапряжении η (т.е. в отсутствие межфазного потенциала). Обратимость водородного электрода (свежеплатиниро-

ванная платина) подтверждена выполнимостью уравнения Нернста. Наличие равновесия контролировали в течение всего эксперимента. Рабочий электрод, армированный в оправку из эпоксидной смолы (отвердитель полиэтиленполиамид), предварительно зачищали наждачной бумагой различных номеров, обезжиривали и сушили. Измерения проводились в ячейке с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами со вспомогательным электродом из гладкой платины.

Диффузию водорода через стальную (Ст3) мембрану площадью 3,63 см² и толщиной 360 мкм изучали по методике Батракова [24] в двухкамерной ячейке типа Деванатхана, выполненной из стекла “Пирекс”. Потенциалы входной и диффузионной стороны мембраны фиксировали отдельно. Для изучения влияния стимуляторов наводороживания на кинетику РВВ и поток диффузии через мембрану в фоновые растворы вводили K_2HAsO_4 или KCN квалификации “х.ч.” в концентрации (0,5 – 10) мМ. Величину анодной поляризации оценивали как разность $\Delta E_a = E_a - E_{кор}$, где E_a – потенциостатически фиксированный анодный потенциал входной стороны мембраны.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДЫ НА КИНЕТИКУ РВВ И ПРИРОДУ ЗАМЕДЛЕННОЙ СТАДИИ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ HCl

Этиленгликолевые среды. В условно безводных этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой РВВ на железе протекает в соответствии с кинетическими параметрами теории замедленного разряда (таблица 2). Природу стадии удаления $H_{алс}$ в таких условиях надежно определить не удается. С ростом концентрации воды в смешанном растворителе $C_2H_4(OH)_2 - H_2O$ наблюдается переход к механизму Фольмера – Тафеля с последней лимитирующей стадией, протекающей в условиях подчинения активированной адсорбции изотерме Темкина. Эффект реализуется, начиная с 5 мас. % воды, а процесс контролируется реакцией рекомбинации, по крайней мере, до 10 мас. % воды включительно. В присутствии 20 мас. % воды данные не столь однозначны, начиная с 80 мас. % в смешанном растворителе вплоть до чисто водных растворов процесс вновь контролируется реакцией Фольмера.

В этанольных растворах HCl картина повторяется с той лишь разницей, что реакция Тафеля оказывается замедленной уже в присутствии 0,4 мас. % воды (таблица 3).

Таблица 2

Связь экспериментально наблюдаемых кинетических параметров РВВ с концентрацией воды в смешанном растворителе $C_2H_4(OH)_2 - H_2O$

$C_{\text{воды, мас.}\%}$	$\partial E / \partial \lg i_k$, В	$\partial E / \partial \lg C_{H^+}$, В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}} \right)_E$	$\partial \eta_{H^+} / \partial \lg i_k$, В	$-\partial \eta_{H^+} / \partial \lg C_{H^+}$, В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}} \right)_{\eta}$
0,15 – 0,70	0,115	0,100	0,7	0,110	0,065	0,5
2,0	0,110	0,110	0,8	0,110	0,065	0,6
5,0	0,090	0,030	0,4	0,090	0,010	0,1
10,0	0,115	0,065	0,6	0,060	0,000	0,0
20,0	0,090	0,050	0,6	$\frac{0,045^*}{0,115}$	$\frac{0,012}{0,045}$	0,3
80,0	0,115	0,055	0,7	0,110	0,050	0,5
90,0	0,115	0,100	1,0	0,110	0,110	0,4
100	0,100	0,070	0,8	0,100	0,040	0,5

* Наличие на поляризационной кривой двух тафелевских участков: числитель – малые, знаменатель – большие катодные поляризации.

Таблица 3

Кинетические параметры РВВ на железе в этанольно-водных растворах с составом электролита $x \text{ M HCl} + (1 - x) \text{ M LiCl}$. Водородная атмосфера

$C_{\text{воды, мас.}\%}$	$\partial E / \partial \lg i_k$, В	$\partial E / \partial \lg C_{H^+}$, В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}} \right)_E$	$\partial \eta_{H^+} / \partial \lg i_k$, В	$-\partial \eta_{H^+} / \partial \lg C_{H^+}$, В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}} \right)_{\eta}$
0,4	0,080	0,080	0,70	0,080	0	0
0,7	0,090	0,080	0,70	0,080	0	0
1,1	0,090	0,035	0,45	0,090	0	0
1,5	0,080	0,030	0,40	-	-	-
11,4	0,120	0,060	0,40	0,120	0	0

Поляризационные кривые, полученные в этанольно-водных растворах HCl, представлены на рис. 2. Вода в концентрации 0,4 – 1,1 мас.% не сказывается на кинетике РВВ, однако десятикратное увеличение ее концентрации и переход к водным средам существенно увеличивают перенапряжение водорода на железе.

ВЛИЯНИЕ СТИМУЛЯТОРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА КИНЕТИКУ РВВ

Присутствие роданид – иона в этиленгликолевых растворах HCl. В 0,99 М условно-безводных этиленгликолевых растворах в результате введения 1 мМ CNS^- на участке АВ поляризационной кривой (рис.3) перенапряжение водорода повышается на 0,04 – 0,06 В при неизменной величине . При η более 0,3 В (отсутствие CNS^-) и 0,34 В (наличие роданид – иона) величина заметно возрастает (участок

BC), причем в разной мере в отсутствие CNS^- (кривая 1, рис. 3а) и с ним (кривая 2. рис. 3а). Зависимость η_{H^+} от $\lg i_k$ (участок АВ) удовлетворительно аппроксимируется уравнением прямой линии $\eta = 0,590 + 0,116 \lg i$ (CNS^- отсутствуют) $\eta = 0,640 + 0,116 \lg i$ (1 – 10 мМ CNS^-)

Для растворов с различной концентрацией HCl константы уравнения Тафеля равны:

C_{CNS^-} , мМ	C_{HCl} , моль/л					
	0,90		0,50		0,10	
	а	в	а	в	а	в
0	0,600	0,115	0,615	0,115	0,640	0,115
1 - 10	0,685	0,115	0,700	0,115	0,735	0,115

Ранее отмечалось, что равновесие (8) в этиленгликоле, вероятно, практически нацело сдвинуто вправо, т.е. на железе адсорбируется преимущественно молекулярная форма кислоты. Однако, можно предположить, что за счет энергии адсорб-

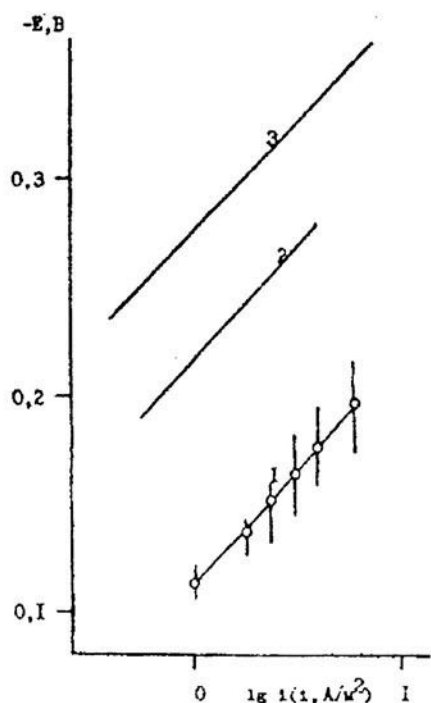


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые железа в этанольных растворах с составом электролита 0,1 М HCl + 0,9 М LiCl. $C_{\text{воды}}$, мас. %: 1. 0,4 – 1,1; 2. 11,4; 3. 100. Водородная атмосфера. Комнатная температура.

ции K_a роданистоводородной кислоты в ДЭС вновь существенно возрастает и тогда функцию ПАВ выполняет роданид – ион. Последующий десятикратный рост C_{CNS^-} не изменяет η_H , иначе говоря, в интервале C_{CNS^-} от 1 до 10 мМ величина $d\eta_H/d\lg C_{\text{CNS}^-}$ равна нулю с относительной систематичес-

кой ошибкой не более 7,7% (статистическая обработка при доверительной вероятности 0,95 по методике малых выборок [25]).

В присутствии 2 мас.% воды в $C_2H_4(OH)_2$ с 0,99 моль/л HCl при $\eta_H = 0,25 - 0,36$ В введение 1 мМ KCNS так же повышает η_H ($i_k = \text{const}$). Последующее увеличение C_{CNS^-} в пять раз, напротив, его несколько снижает, однако абсолютная величина перенапряжения водорода по – прежнему остается выше, чем в отсутствие KCNS. В интервале 5...10 мМ KCNS $d\eta_H/d\lg i_k = 0$ (рис. 3б, кривая 3).

Снижение C_{HCl} почти на 2 порядка ($C_{\text{воды}} = \text{const}$) несколько меняет картину. Наличие C_{CNS^-} до 5 мМ обуславливает $d\eta_H/d\lg C_{\text{CNS}^-} > 0$ (рис. 3в). Причем 1 мМ KCNS повышает η_H на 0,07В ($i_k = \text{const}$), а рост его концентрации до 5 мМ KCNS – еще на 0,06 В. Однако, дальнейший рост C_{CNS^-} показывает, что функция $\eta_H = f(C_{\text{CNS}^-})$ проходит через максимум (рис. 3в). Таким образом, в изученных средах характер влияния концентрации роданид-иона на η_H зависит и от состава растворителя, и от интервала C_{H^+} . Но во всех исследуемых системах общим остается повышение η_H в присутствии анионов CNS⁻.

Присутствие As (V). Сопоставим закономерности, наблюдаемые в водных и этиленгликолевых растворах.

Водные среды. При соотношении $C_{\text{H}^+} \gg C_{\text{HAsO}_4^{2-}}$ на стационарных катодных поляризационных кривых в присутствии As (V) наблюдаются два линейных участка: в области малых ΔE_k поляризаций со

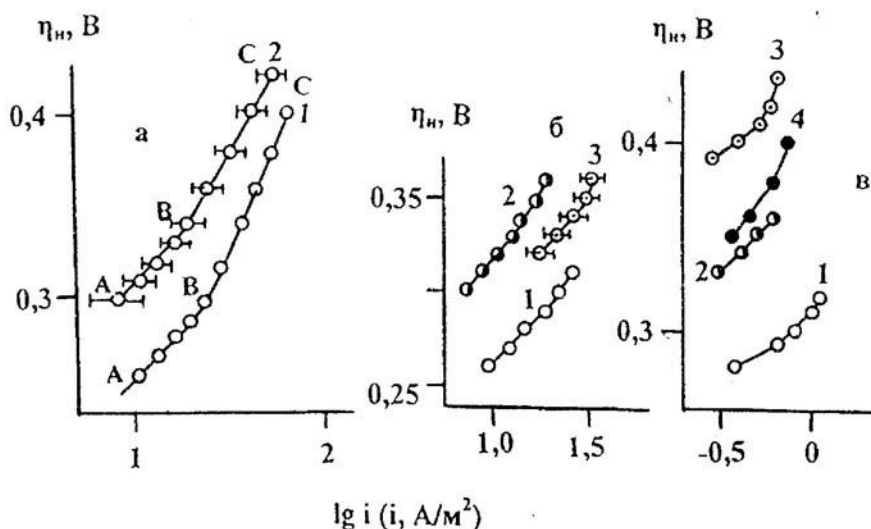


Рис. 3. Влияние концентрации KCNS на перенапряжение водорода на железе в этиленгликолевых растворах с составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М LiCl: а) $C_{\text{воды}}^0 - 0,15$ мас.%; $x = 0,99$; C_{KCNS} мМ: 1 – отсутствует, 2 – 1... 10; б) $C_{\text{воды}}^0 - 2,0$ мас.%; $x = 0,99$; C_{KCNS} мМ: 1 – отсутствует, 2 – 1; 3 – 5... 10; в) $C_{\text{воды}}^0 - 2,0$ мас.%; $x = 0,01$; C_{KCNS} мМ: 1 – отсутствует, 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10. Водородная атмосфера. Комнатная температура.

сдвигом потенциала на 0,07 – 0,08 В от $E_{кор}$ наклон короткого тафелевского участка возрастает от 0,13 до 0,17 В с увеличением $C_{As(V)}$, который практически полностью находится в виде H_3AsO_4 . Величина $d\lg i_k/d\lg C_{H_3AsO_4}$ существенно меньше 0. Однако ее надежно оценить не удастся, т.к. $dE/d\lg i_k = f(C_{H_3AsO_4})$, отчего порядок по мышьяковой кислоте зависит от потенциала электрода (рис. 4).

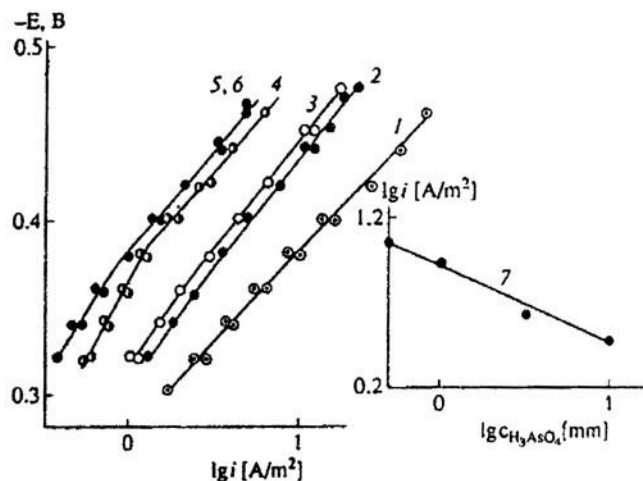


Рис. 4. Влияние концентрации H_3AsO_4 на кинетику разряда ионов водорода на железе в водных растворах с исходным составом электролита 0,05 М HCl + 0,95 М LiCl + x М Na_2HAsO_4 при x, мМ: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 10; 7 – связь скорости разряда H_2O и при $E = -0,44$ В. Водородная атмосфера, комнатная температура.

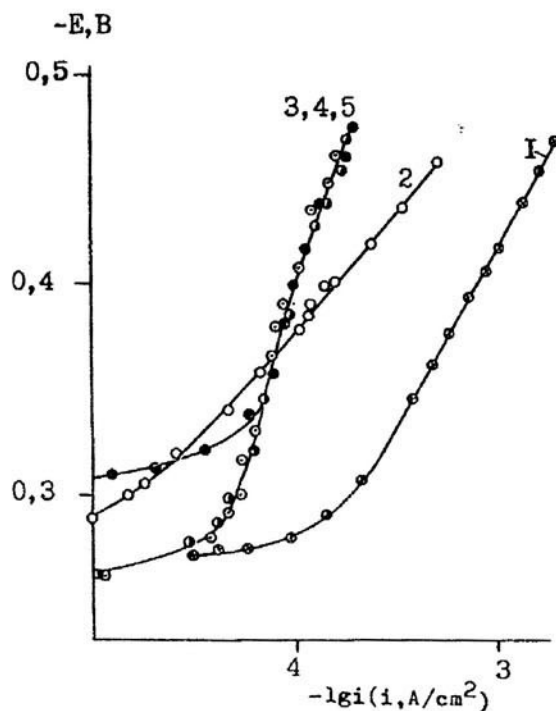


Рис. 5. Катодные поляризационные кривые, полученные на железе в водных растворах с исходным составом электролита x М HCl + (1 – x) М LiCl + 10 мМ Na_2HAsO_4 при x, М: 1 – 0,05 (гидроарсенат натрия отсутствует); 2 – 0,05; 3 – 0,01; 4 – 0,005; 5 – 0,001. Водородная атмосфера, комнатная температура, предварительная катодная поляризация 15 мин при $E_{кор} - E_k = 0,20$ В. (E_k – потенциал катода).

Кинетические параметры РВВ (разряд $C_2H_4(OH)_2H^+$) на железе из этиленгликолевых растворов HCl в присутствии соединений As (V) (– до 0,15 мас.%) Водородная атмосфера. Комнатная температура

Таблица 4

$C_{H_3AsO_4}^0$, мМ	$\partial E / \partial \lg i_k$ В	$\partial E / \partial \lg C_{H^+}$ В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}} \right)_E$	$\partial \eta_H / \partial \lg i_k$ В	$-\partial \eta_H / \partial \lg C_{H^+}$ В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}} \right)_\eta$
0,5	0,090	0,040	0,3	0,090	0,030	0
1,0	0,095	0,050	>0	0,100	0,025	0
5,0	0,115	0,070	>0	0,110	0,020	0
10,0	0,100	0,050	>0	0,095	0,030	0,3

Порядки РВВ по H_3AsO_4 в этиленгликолевых растворах x М HCl + (1,0 – x) М LiCl на железе (водородная атмосфера, комнатная температура)

Таблица 5

X	$-(d\lg i_k / d\lg C_{H_3AsO_4})_{\eta=C_1}$	$-(d\lg i_k / d\lg C_{H_3AsO_4})_{E=C_1}$
990	0,65	0,70
500	0,60	0,65
100	0,60	0,60

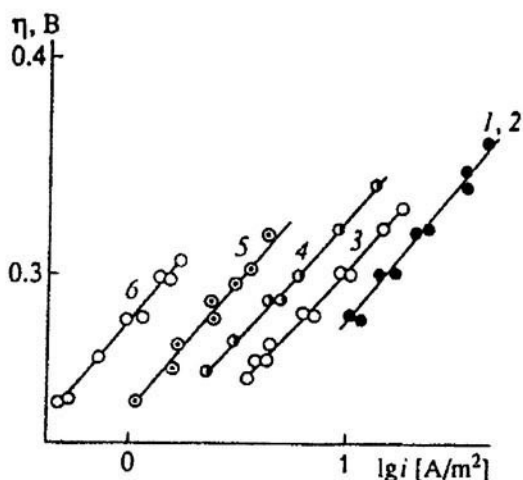


Рис. 6. Влияние концентрации H_3AsO_4 на перенапряжение водорода на железе в этиленгликолевых растворах ($C_{\text{воды}}^0 = 0,15$ мас.%) с исходным составом электролита $0,5 \text{ M HCl} + 0,5 \text{ M LiCl} + x \text{ Na}_2\text{HAsO}_4$ при x , мМ: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 10. Водородная атмосфера, комнатная температура.

В области потенциалов второго, более протяженного линейного участка $dE/dlgi_k$ практически не зависит от $C_{H_3AsO_4}$ и составляет $(0,110 \pm 0,010) \text{ В}$, $dlgi_k/dlg C_{H_3AsO_4} = -0,5$ (рис. 4). При C_{HCl}^0 соизмеримой с $C_{H_3AsO_4}^0$, анализ кинетических зависимостей затруднен, т.к. снижение C_{H^+} как за счет уменьшения исходной концентрации кислоты, так и в результате реакций (6) и (7) резко сокращает протяженность линейных участков (рис. 5) из-за быстрого достижения предельного катодного тока. Получить надежные величины $dE/dlg C_{H^+}$ и $dlgi_k/dlg C_{H^+}$ при $E = \text{const}$ и $\eta_{H^+} = \text{const}$ не представляется возможным. Ясно лишь, что добавка уже $0,5 \text{ мМ As(V)}$ существенно тормозит восстановление H_3O^+ .

Этиленгликолевые растворы. В присутствии $As(V)$ так же, как и в водных средах, повышается перенапряжение разряда ионов водорода (рис. 6), но минимальная $C_{H_3AsO_4}^0$, приводящая к подобному эффекту, возрастает до 1 мМ . На катодных поляризационных кривых наблюдается лишь один тафелевский участок с наклоном $(0,100 \pm 0,010) \text{ В}$. Кинетические параметры РВВ приведены в таблице 4, а замедленной становится реакция рекомбинации. Величина порядков катодной реакции по H_3AsO_4 вновь отрицательна и практически не зависит от C_{HCl}^0 (таблица 5).

Таким образом, известные стимуляторы наводороживания (соединения $As(V)$) [24], тиомочевина [28], роданид-ионы [29 – 31]) и их концентрация

оказывают различное влияние на кинетику РВВ на железе, природу ее замедленной стадии и, следовательно, степень заполнения поверхности металла адатомами H . Наличие соединений $As(V)$ и CNS^- повышают η_{H^+} .

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИФфуЗИИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНУЮ МЕМБРАНУ ИЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ И ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ HCl В ОТСУТСТВИЕ ЕЕ ВНЕШНЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И СТИМУЛЯТОРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ

Этиленгликолевые среды.

Примем $i_H/i_k = \rho$, где i_k – плотность катодного тока, а ρ – характеризует долю диффундирующего в металл $H_{\text{алс}}$, наличие которого обусловлено протеканием реакции (1). Согласно [5 – 7], удаление водорода в газовую фазу обусловлено реакцией (2). Адсорбция в металл реализуется по (3). Таким образом, сток $H_{\text{алс}}$ протекает параллельно, по крайней мере, за счет двух процессов (2) и (3).

В [26] постулируется, что за стадию (2) ответственны адатомы H^* , за твердофазную диффузию – H^s . Такой подход позволяет сделать ряд важных обобщений экспериментальных данных независимо от природы рассматриваемой системы (металл/раствор, металл/газ). Пусть скорость реакции (2), действительно, обусловлена H^* -адатомами и пропорциональна θ , стадии (3) – соответственно H^s и θ^s . Тогда при $\theta^s \ll 1$ поток диффузии за счет водорода незначителен, либо вообще $i_H \rightarrow 0$. Подобная картина характерна для $\theta^s \leq 0,4$ [15]. Затем θ^s и i_H быстро возрастают ($0,4 < \theta^s < 0,7$). Наконец, в области $\theta^s > 0,7$ $\theta^s \rightarrow 1$ и $i_H \rightarrow i_H^{\text{max}}$ [15]. Кинетика рекомбинации в механизме Фольмера – Тафеля (1) – (2) существенно зависит от условий поверхностной диффузии адатомов H и, следовательно, в значительной мере определяется их энергией активации миграции. Энергия активации десорбции ($E_{\text{дес}}$) и миграции (E_M) часто коррелируют между собой, что определяется подобием этих процессов [27], ибо десорбция – разрыв связи с активным центром (АЦ), миграция – разрыв той же связи с одновременным образованием аналогичной с соседним АЦ. E_M – доля $E_{\text{дес}}$, которая тем выше, чем больше расстояние между АЦ.

Экспериментальные величины i_H и ρ из этиленгликолевых растворов HCl как функция $C_{\text{воды}}^0$ в смешанном растворителе, приведены на рис. 7. Отметим, что $i_1 = i_M + i_H$.

При условии $i_M \gg i_H$ $H_{\text{алс}}$ удаляется преимущественно в виде H_2 в газовую фазу. Это может иметь

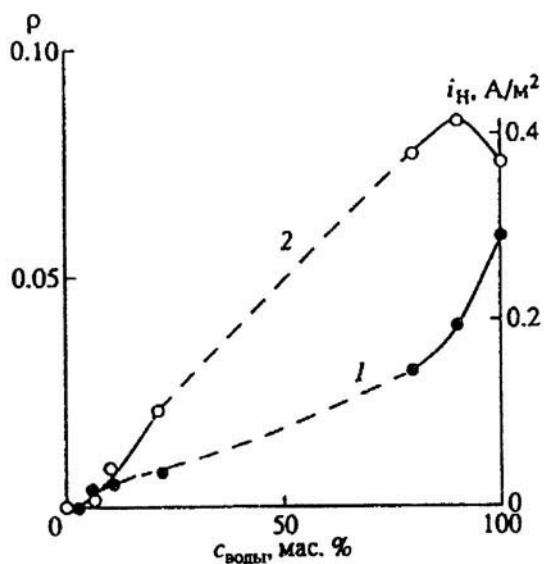


Рис. 7. Зависимость плотности потока диффузии водорода (1) через стальную мембрану и ρ (2) от массовой доли воды в смешанном растворителе $C_2H_4(OH)_2 - H_2O$, содержащем 1М HCl, при потенциале саморастворения стали Ст3. Комнатная температура.

место, когда E_M атомов H^+ сравнительно мала. Учтем, что при реализации механизма (1) – (2) переход от замедленного разряда к лимитирующей рекомбинации ведет к возрастанию θ_H [28]. Тогда в смешанном растворителе системы $C_2H_4(OH)_2 - H_2O$ на зависимости $i_H = f(C_{\text{воды}})$ в интервале концентраций 5 – 20 мас. % должен наблюдаться максимум, т.к. в следующем из исследованных его составов замедленным вновь становится разряд (таблица 3). Зависимость $\rho = f(C_{\text{воды}})$, напротив, проходит через максимум, хотя тенденция возрастания доли $H_{\text{алс}}$, диффундирующего в сталь, с ростом $C_{\text{воды}}$ в растворителе сохраняется. Таким образом, соотношение скоростей i_M и i_H по крайней мере, непосредственно не связано с природой лимитирующей стадии. Маловероятно, что частичная или полная пересольватация поверхности стали снижает θ^* , либо повышает θ^* . Скорее замена $C_2H_4(OH)_{2\text{алс}}$ на $H_2O_{\text{алс}}$ увеличивает E_M . Но тогда после полной пересольватации поверхности стали (50 мас. % H_2O) должна наблюдаться $\rho \neq f(C_{\text{воды}})$, что экспериментально не подтверждается (рис. 7, кривая 2). Таким образом, введение воды в одной области ее концентрации замедляет стадию рекомбинации, повышая тем самым θ_H^+ и, очевидно, θ_H^s и i_H , в другой – ее действие противоположно (богатые водой среды), но это никак не отражается на виде зависимостей $i_H = f(C_{\text{воды}})$ и $\rho = f(C_{\text{воды}})$.

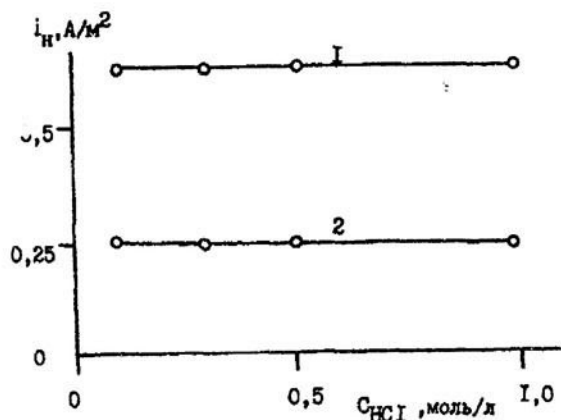


Рис. 8. Влияние концентрации ионов водорода и воды в этанольных растворах с составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М LiCl на поток диффузии водорода через стальную мембрану (Ст3) при потенциале коррозии ее входной стороны. $C_{\text{воды}}$, мас. %: 1. 0,15 – 1,50; 2. 11,4. Продолжительность опытов – 2 ч. Комнатная температура, водородная атмосфера.

Этанольные растворы HCl

При наличии воды в пределах 0,15 – 1,45 мас. % величина $d \lg i_H / d \lg C_{H_2O} = 0$ (рис. 8). Абсолютное значение i_H , полученное посредством статистической обработки, по [25], составляет $0,64 \pm 0,06$ А/м². Увеличение исходной концентрации воды почти на порядок снижает i_H до $0,24 \pm 0,03$ А/м². В исследованном интервале $C_{\text{воды}} d \lg i_H / d \lg C_{H_2O} = 0$. В случае этанольных растворов HCl торможение РВВ при введении воды коррелирует со снижением θ_H^+ и i_H , но отсутствие влияния C_{H^+} на поток диффузии водорода при $(d \lg i_H / d \lg C_{H^+})_E > 0$ требует объяснения, тем более, что подобная картина характерна для широкого интервала смешанных растворителей. Этот вопрос рассматривается ниже.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВХОДНОЙ СТОРОНЫ МЕМБРАНЫ

Анодная поляризация. В условно безводных этиленгликолевых растворах HCl, содержащих 0,9М $C_2H_4(OH)_2 H^+$, зависимость i_H от ΔE_a проходит через максимум ($\Delta E_a = 0,02$ В). При $E_{\text{кор}}$ и $\Delta E_a = 0,080$ В i_H близок к нулю (рис. 9а). При снижении C_{H^+} до 0,5 М картина качественно остается прежней, но $i_H = 0$ при $\Delta E_a = 0,06$ В. Последующее уменьшение концентрации $H_{\text{солв}}^+$ в пять раз практически прекращает диффузию водорода через мембрану во всей изученной области анодных по-

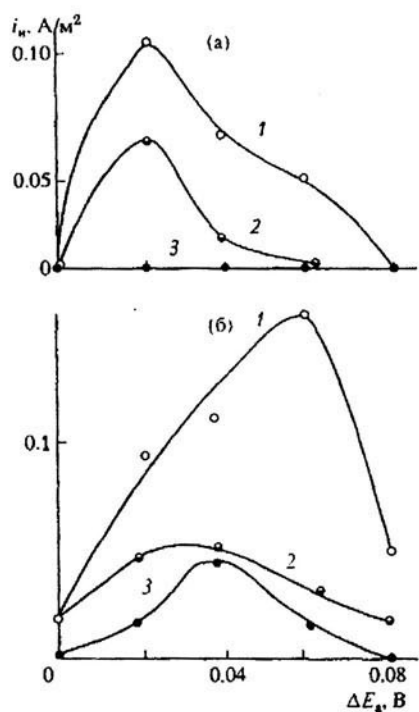


Рис. 9. Зависимость плотности потока диффузии водорода через стальную (Ст3) мембрану от величины анодной поляризации из этиленгликолевых растворов с $C_{\text{воды}}^0 = 0,15$ мас. % (а) и 5 мас. % (б) и x : 1 – 0,9; 2 – 0,5; 3 – 0,1. Воздушная атмосфера, комнатная температура.

тенциалов. В условно безводных средах, согласно данным фотоэлектрической поляризации (ФЭП) *in situ*, на поверхности стали не формируются оксидные образования: ЭДС ФЭП равна нулю, а сталь растворяется в активном состоянии [19].

Введение 5 мас. % воды увеличивает i_H (0,9 М HCl) и сдвигает максимум функции $i_H = f(\Delta E_a)$ в область больших анодных поляризаций ($\Delta E_a = 0,06$ В). i_H достигает заметной величины при $E_{\text{кор}}$ (рис. 9б). Одновременно происходит частичная пересольватация поверхности железа (видимо, и стали), на что указывает соотношение $d \lg i_a / d \lg C_{\text{воды}} > 0$. Дело в том, что в первой стадии анодного растворения железа в кислых спиртовых и водных растворах принимают непосредственное участие соответственно молекулы спирта и воды. В смешанных растворителях ионизация железа с участием $C_2H_4(OH)_2$ и H_2O протекает параллельно [19]. Но при использовании воды в качестве реагента i_a при $E = \text{const}$ на 1,0 – 1,5 порядка выше. Поэтому по мере пересольватации, предполагая, что именно адсорбированные молекулы компонентов растворителя принимают участие в иони-

зации металла, с ростом θ_{H_2O} величина $(\partial \lg i_a / \partial \lg C_{H_2O})_{C_{H^+}} > 0$. После достижения полной пересольватации поверхности ($= 1, \theta_{\text{этиленгликоля}} = 0$, где θ_i – степень заполнения соответствующих АЦ поверхности электрода молекулами воды и спирта) независимо от состава растворителя $(\partial \lg i_a / \partial \lg C_{H_2O})_{C_{H^+}}$ становится равной нулю. Положительная величина порядка реакции анодного растворения по H_2O , полученная экспериментально с использованием смешанных растворителей, указывает на адсорбционное вытеснение молекул спирта водой, участвующей непосредственно в процессе ионизации.

Последующее двукратное повышение C_{H_2O} увеличивает i_H при $E_{\text{кор}}$ (рис. 10а). Максимум сдвигается в область $\Delta E_a = 0,06$ В и наблюдается в более широком интервале $C_{H^+ \text{ solv}}$. Поток диффузии при $\Delta E_a = \text{const}$ и 5...10 мас. % воды слабо зависит от ее содержания в смешанном растворении (рис. 10а).

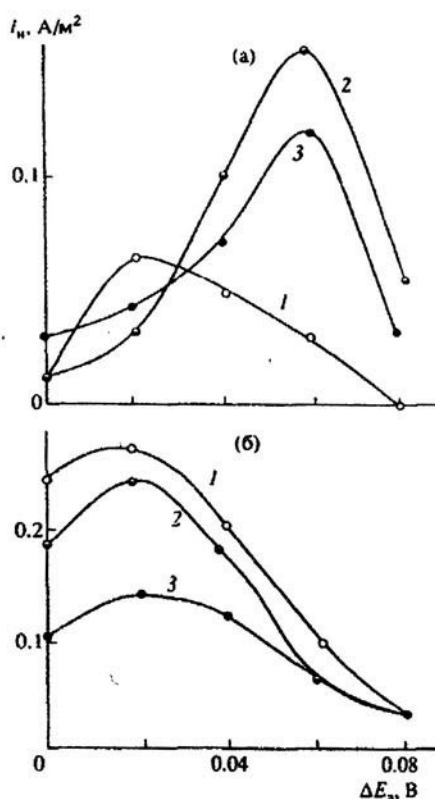


Рис. 10. Зависимость плотности потока диффузии водорода через стальную мембрану от величины анодной поляризации из содержащих 10 мас. % воды (а) этиленгликолевых и чисто водных (б) растворов с составом электролита x М HCl + (1- x) М LiCl. x : 1 – 0,9; 2 – 0,5; 3 – 0,1. Воздушная атмосфера, комнатная температура.

При $\Delta E_a \leq 0,08\text{В}$ не удается достичь $i_H = 0$ в интервале $C_{H^+ \text{ solv}} \geq 0,5\text{М}$.

Полная пересольватация стали, характерная для чисто водных растворов, усиливает эту тенденцию ($i_H \neq 0$ при $\Delta E_a = 0,08\text{В}$) во всей изученной области $C_{H^+ \text{ solv}}$ (рис. 10б), i_H заметно возрастает по сравнению со средами, богатыми этиленгликолем при $\Delta E_a = \text{const}$, равной $0,02\text{В}$ (рис. 10а). Положение максимума функции $i_H = f(\Delta E_a)$ не зависит от $C_{H^+ \text{ solv}}$.

ВЛИЯНИЕ СТИМУЛЯТОРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ДИФфуЗИЮ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНУЮ МЕМБРАНУ ИЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ HCl В УСЛОВИЯХ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВХОДНОЙ СТОРОНЫ МЕМБРАНЫ

Анодная поляризация. В условно безводных $0,1 - 0,99\text{М}$ этиленгликолевых растворах HCl с 1М As(V), когда основной МСЧ является мышьяковая кислота (рис. 11), в интервале $\Delta E_x \leq 0,04\text{В}$ величина i_H существенно больше, чем в несодержащих МСЧ растворах [29]. В средах с $C_{H^+ \text{ solv}} = 0,1\text{М}$ наблюдается максимум, который с ростом концентрации ионов водорода в виде $C_2H_4(OH)_2H^+$ до $0,5\text{М}$, смещается в сторону больших анодных поляризаций ($0,07 - 0,08\text{В}$). С последующим повышением $C_{H^+ \text{ solv}}$ вдвое его вообще не удается достиг-

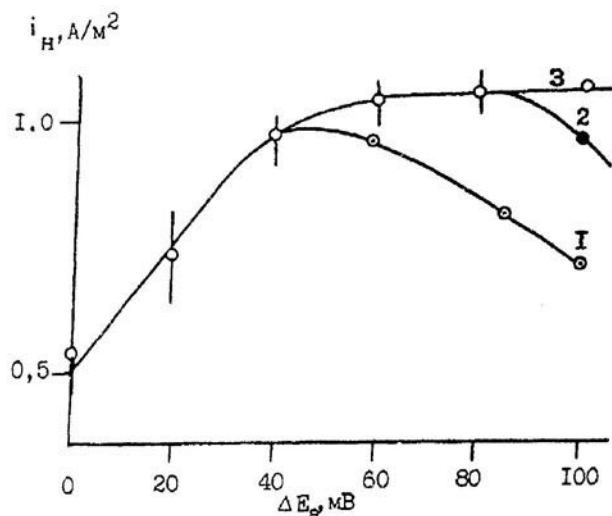


Рис. 11. Зависимость потока диффузии водорода от величины анодной поляризации входной стороны стальной (Ст3) мембраны в этиленгликолевых ($C_{\text{водн}} = 0,15$ мас.%) растворах с составом электролита $x\text{М HCl} + (1-x)\text{М LiCl}$ в присутствии $1\text{М H}_3\text{AsO}_4$. x : 1 – 0,10; 2 – 0,50; 3 – 0,99. Воздушная атмосфера, комнатная температура.

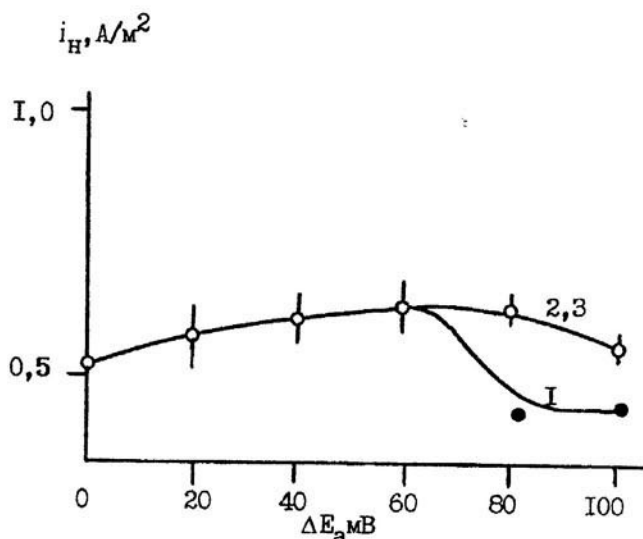


Рис. 12. То же, что на рис. 11, в присутствии 2 мас.% H_2O .

нуть. Вероятно, зависимость $i_H = f(\Delta E_a)$ не имеет экстремума, либо он находится за пределами изучаемого интервала анодного сдвига потенциала входной стороны мембраны.

В присутствии 2 мас.% воды качественно картина остается прежней (рис. 12). На восходящем участке кривых (до $\Delta E_a \leq 0,06\text{В}$) $i_H = f(C_{HCl})$. Для $0,1\text{М}$ растворов HCl вновь достигается . Теперь он наблюдается и в растворах с наибольшей величиной C_{HCl} (рис. 12). Различие по сравнению с у.б. средами наблюдается в том, что i_H заметно снижается, а ионы водорода существуют одновременно в двух формах – H_3O^+ (75%) и $C_2H_4(OH)_2H^+$ (остальное).

С последующим возрастанием $C_{\text{водн}}$ до 10 мас.% (рис. 13) в $0,99\text{М}$ растворах HCl не удается наблюдать ΔE_a^{max} до $0,15\text{В}$. В интервале ($0,50 - 0,05$) м

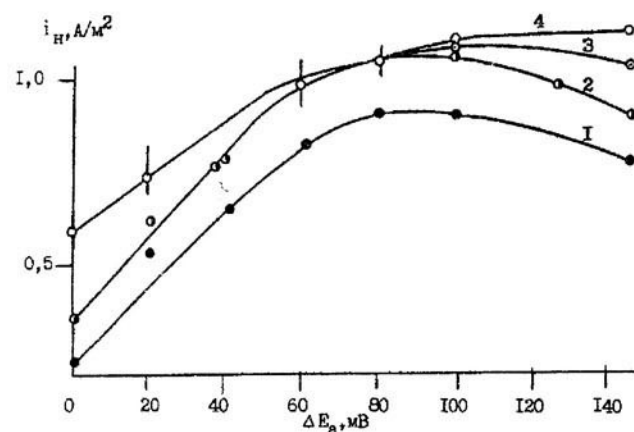


Рис. 13. То же, что на рис. 11, в присутствии 10 мас.% H_2O . x : 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,50; 4 – 0,99.

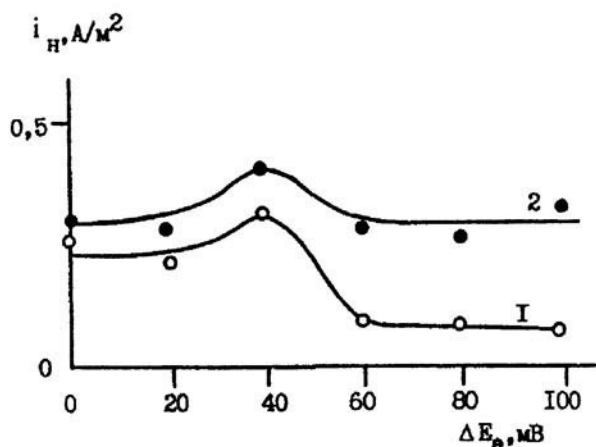


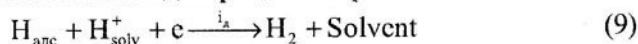
Рис. 14. То же, что на рис. 11, в водных растворах. x: 1 – 0,50; 2 – 0,99.

$\text{HCl } \Delta E_a^{\text{max}}$ равен 0,08В и не зависит от C_{HCl} . На восходящем и нисходящем участках кривых (рис. 13) i_H снижается по мере уменьшения $C_{\text{H}^+_{\text{solv}}}$, существующих исключительно в форме H_3O^+ .

При переходе к чисто водным средам (рис. 14), когда разряжающиеся протоны и поверхность стали сольватируются частицами одной природы (H_2O), на зависимости $i_H = f(\Delta E_a)$ по-прежнему наблюдается максимум, положение которого не зависит от $C_{\text{H}^+_{\text{solv}}}$ в изученном интервале концентраций ионов H_3O^+ 0,99 – 0,50 моль/л ($\Delta E_a^{\text{max}} = 0,04\text{В}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поток твердофазной диффузии, несомненно, определяется соотношением вкладов реакций, способствующих удалению адсорбированного водорода. Если пренебречь скоростью десорбции H_{alc} в раствор, то, помимо стадий (2) и (3), удаление атомов водорода возможно по реакции электрохимической десорбции Гейровского.



Приняв стадию (1) квазиравновесной, т.е. $i_1 \approx i_{-1}$ и $i_1 \gg i_M; i_1 \gg i_H$ и $i_1 \gg i_d$, негрудно представить себе РВВ как совокупность стадий (1) и (3). Для этого необходимо лишь, чтобы $i_M \approx i_d \rightarrow 0$, либо в более общем случае $i_H \gg i_M$ и $i_H \gg i_d$. Используя развитый в литературе подход к трактовке РВВ как последовательности стадий (1) и (9) – механизм Фольмера – Гейровского или (1) и (2) – механизм Фольмера – Тафеля, учтем, что на железе в сильноокислых водных [5 – 7, 21, 31, 38], этиленгликолевых [21, 26, 30, 32] и этанольных [31] средах реализуется совокупность реакций (1) и (2). Тогда при $i_1 = \text{const}$ рост i_M снижает диффузию водорода в металл (i_H) и наобо-

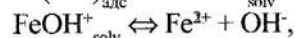
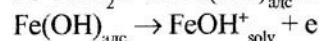
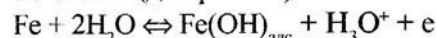
рот. При возрастании i_1 возможно $i_M = \text{const}$, тогда повышение РВВ обусловлено исключительно увеличением i_H . В более общем случае не исключено одновременное повышение i_M и i_H , причем для отношения i_M/i_H справедливо неравенство:

$$\infty \geq i_M/i_H \geq 0$$

Принимается, что переход от медленной стадии (1) и квазиравновесной (2) к быстрой (1) и лимитирующей (2) ведет к существенному возрастанию θ_H и, следовательно, i_H . В пределе в анализируемом случае вообще реализуется механизм (1), (3). Формально такая картина характерна для соотношения $i_H \gg i_M$ (10)

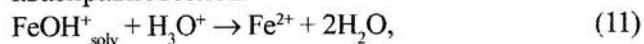
Естественно, тогда скорость диффузии водорода через стальную мембрану наибольшая, т.к. $i_1 = i_H$. Это следует из более общего условия ($i_d \rightarrow 0$) $i_1 = i_M + i_H$, когда i_M , в силу (10), можно пренебречь. Из этих соображений стимуляторами наводороживания являются соединения, замедляющие сток H_{alc} по (2), т.е. адсорбция которых обуславливает переход от замедленной стадии разряда к лимитирующей РВВ рекомбинации [28, 33], что неизбежно увеличивает θ_H и i_H .

Вместе с тем, рассматриваемые закономерности часто существенно усложняются за счет затруднений, вызванных торможением латеральной диффузии H_{alc} в форме H_{alc}^+ . Они не могут объяснить наличие максимума на зависимости $i_H = f(\Delta E_a)$, хотя подобная картина, по-видимому, носит общий характер независимо от природы растворителя [29], величины рН [34 – 36], природы аниона [36]. По [35], наводороживание в боратно-буферном растворе (рН = 9,7) имеет место и при потенциалах положительнее потенциала равновесного водородного электрода E_r . Наблюдаемые закономерности авторы интерпретируют с учетом особенности анодной ионизации железа, ведущих, согласно схемы (для рН = 8):

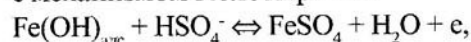


к накоплению H_3O^+ . Далее постулируется [36], что возникающие в первой квазиравновесной стадии ионы H_3O^+ способны восстанавливаться при $E > E_r$ по реакции (1), что обуславливает наводороживание железа в результате абсорбции H_{alc} металлом. В [36] получены аналогичные зависимости для i_H в условиях анодной поляризации железной мембраны, развивающие подход [35]. С этой целью использована модифицированная схема, предло-

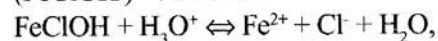
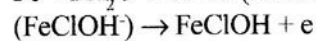
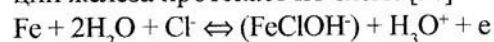
женная в [37] для слабокислых сульфатных растворов. В ней лишь реакционноспособные ионы OH^- ввиду их малой концентрации заменены на H_2O . Однако, остаются открытыми вопросы возможности протекания реакции (1) при $E > E_r$ и наработки H_3O^+ , если в первой квазиравновесной стадии донор протонов образуется, а в последней, также квазиравновесной



расходуется в стехиометрических соотношениях. Вместе с тем, в интервале потенциалов $-0,2 \dots +0,2\text{В}$ наблюдается рост i_H . Согласно [37], эффект имеет место, если реакция (11) протекает в соответствии с механизмом Колотыркина



когда ионы HSO_4^- выступают в роли слабой кислоты – источника H_3O^+ – участника реакции (1). Однако, в хлоридных средах, где процесс ионизации железа протекает по схеме [38]



а H_3O^+ не накапливаются, при анодной поляризации не должен повышаться и i_H . Это, однако, противоречит экспериментальным фактам.

Следует полагать, что максимум на зависимости $i_H = f(\Delta E_a)$ является следствием влияния двух противоположно действующих факторов, вносящих определяющий вклад в растворах с различным рН, анионным составом, природой растворителя, отсутствием или наличием стимуляторов наводороживания. Такими факторами могут быть различная зависимость энергии десорбции H^+ – и H^s – форм водорода от заряда поверхности металла q , который изменяется в результате анодной поляризации. В свою очередь, энергия активации миграции H^+ (E_M) и абсорбции водорода (в металл), как уже отмечалось, являются функцией их энергии связи $U_{\text{св}}$ [17], хотя дифференциацию форм авторы не проводят. Тогда, если с ростом q энергия связи H^+ -формы адатомов (на H^i_{alc} сосредоточен отрицательный заряд диполя $\text{H}^i_{\text{alc}}/\text{Fe}$ [17]) растет быстрее, чем H^s , то повышается вклад стадии (3) в сток H^i_{alc} , а реакции рекомбинации (2) – соответственно снижается. Это при неизменной или уменьшающейся скорости стадии (1) приведет к восходящему участку кривых, отражающих зависимость i_H от ΔE_a . Однако, такая картина будет иметь место лишь до тех пор, пока снижающаяся одновременно скорость разряда не начнет опре-

делять кинетику РВВ в целом. Когда реакция (1) становится лимитирующей, начинается уменьшение i_H с ростом ΔE_a . Указанные два противоположно действующих фактора и определяют появление максимума функции $i_H = f(\Delta E_a)$.

Для подтверждения указанных предположений, проведен теоретический анализ характера возможных зависимостей энергии связи различных форм H^i_{alc} от заряда поверхности. В качестве модели рассмотрена гетерогенная система, состоящая из полубесконечного металла, поверхность которого граничит с примыкающим к нему раствором электролита, обладающая диэлектрическими свойствами. На поверхности металла хемосорбирован атомарный водород, геометрически сконцентрированный в виде двух плоскостей, параллельных поверхности металла и отстоящих от нее на некотором удалении (в глубину металла – для плоскости s-водорода, вне металла – для γ – водорода).

Металл описывается в используемом подходе моделью “желе”, представляющей собой положительно заряженный фон, заменяющий ионный остов и однородно “размазанный”, с плотностью заряда n_+ в соответствующем полупространстве. Данная модель неоднократно показывала адекватные результаты при изучении объемных и поверхностных свойств s- p-металлов в основном состоянии, а с целью проведения оценок распространялась также и на переходные металлы. Единственным параметром, характеризующим металл в модели “желе”, является объемная плотность заряда остова n_+ или, что эквивалентно, радиус Вигнера – Зейтца $r_s = [3/(4\pi n_+)]^{1/3}$.

Для оценки использован функционал электронной плотности, имеющий вид:

$$E[n] = W_c[n] + T[n] + E_{xc}[n] + E_{pd}[n] + E_H[n],$$

где $W_c[n]$ – кулоновское взаимодействие всех электронов в системе и протонов металлического остова между собой; $T[n]$ – кинетическая энергия электронов; $E_{xc}[n]$ – обменно-корреляционное взаимодействие электронов; E_{pd} – дополнительное псевдопотенциальное взаимодействие, определяющее улучшение модели металла до “идеального”; $E_H[n]$ – энергия взаимодействия электронов с протонами хемосорбционных плоскостей; $n(Z)$ – плотность электронов в системе.

Одним из критериев существования хемосорбции водорода является снижение полной энергии системы

$$E_{\text{Me-H}} < E_{\text{Me}} + E_H \quad (12)$$

Под E_H понимается энергия электрона в атоме водорода, под E_{Me-H} – энергия системы “металл – хемосорбированный водород” в расчете на один атом водорода.

Энергия связи H^- - либо H^s – форм водорода с поверхностью металла по определению выражается уравнением

$$E_{r/s} = E_{полн\ r/s} - E_{полн} - E_{св\ H}^св,$$

где $E_{полн\ r/s}$ – полная энергия системы в присутствии протонной r - или s - плоскости, $E_{полн}$ – полная энергия системы в отсутствие хемосорбированного водорода, $E_{св\ H}^св$ – энергия связи электрона в атоме водорода. В $E_{полн\ r/s}$ в виде компонент входят энергии взаимодействия протонной r - или s - плоскости со всей электронной подсистемой и ионным остовом. Каждая из компонент бесконечна, но их сумма в силу различных знаков дает конечную величину.

Кроме того, электронная подсистема, помимо электронов металла теперь включает и свободные электроны, перешедшие в зону проводимости металла от атомов водорода и взаимодействующие с ионным остовом. Вместе с тем, в рамках используемого формализма вычисляется только поверхностная составляющая энергии электронной подсистемы, представляющая собой результат неполной взаимной компенсации отрицательной энергии взаимодействия протонной плоскости со всей электронной подсистемой и положительной энергии – с ионным остовом. Поэтому в рамках построенной модели энергию связи H^- и H^s - форм водорода с поверхностью металла следует вычислять по уравнению

$$E_{r/s}^св = E_{r/s} - E - E_{св\ H}^св$$

где $E_{полн\ r/s}$ и E – вычисляемая в рамках реализованного подхода поверхностная составляющая энергии электронной подсистемы в конфигурациях с протонной хемосорбированной r - (или s -) – плоскостью и без нее соответственно. Иначе говоря, энергия связи протонной хемосорбционной плоскости представляет собой разницу между левой и правой частями неравенства (12), т.е.

$$E_{r/s}^св = E_{Me-H} - (E_{Me} - E_H).$$

Тогда энергетическая устойчивость конфигурации системы определяется выполнимостью условия $E_{r/s}^св < 0$.

Расчеты проведены с учетом следующих базовых значений параметров, определяющих конфигурацию системы: при наличии диэлектрика – низкочастотная диэлектрическая константа – 80, высокочастотная – 5 (моделируется вода); поверхностная плотность хемосорбированного водорода

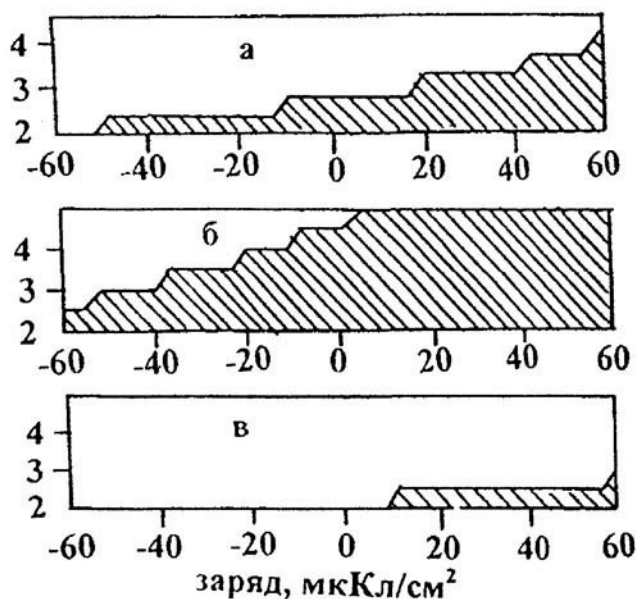


Рис. 15. Граница раздела металл/вакуум. Заштрихована область энергетической устойчивости $H_{адс}^+$. а – система с H^- - формой водорода, б – с H^s - формой водорода, в – с H^- - и H^s - формами водорода.

10^{15} см^{-2} для H^- - формы и $5 \cdot 10^{14}$ – для H^s с координатами плоскостей $Z_r = 0,01 \text{ нм}$ и $Z_s = -0,05 \text{ нм}$. Интервал электронной плотности металла с $r_s = 2,0 \dots 5,0^*$ (атомные единицы), заряда поверхности – от -60 мкКл/см^2 до $+60 \text{ мкКл/см}^2$. Столь большие предельные значения заряда поверхности, при которых с высокой вероятностью металлическая компонента подверглась бы разрушению, а диэлектрик – возможной деструкции, полнее показали области существования и физической обоснованности решений в использованной модели.

Рис. 15 схематично представляет области электронной плотности металлов в терминах r_s и заряда поверхности, в которых система сохраняет энергетическую устойчивость. Приведенные результаты расчетов справедливы для границы раздела металл/вакуум. Присутствие диэлектрика “исправляет” ситуацию в плане повышения устойчивости. Так, для использованных параметров, моделирующих воду, как растворитель, области неустойчивости на рис. 15 полностью исчезают. Стабилизация может происходить за счет взаимодействия дипольного момента водорода с поляризацией среды.

Зависимость энергии связи рассматриваемых хемосорбированных форм атомарного водорода от

* Используемому диапазону r_s в атомных единицах соответствует интервал $0,1058 - 0,2650 \text{ нм}$.

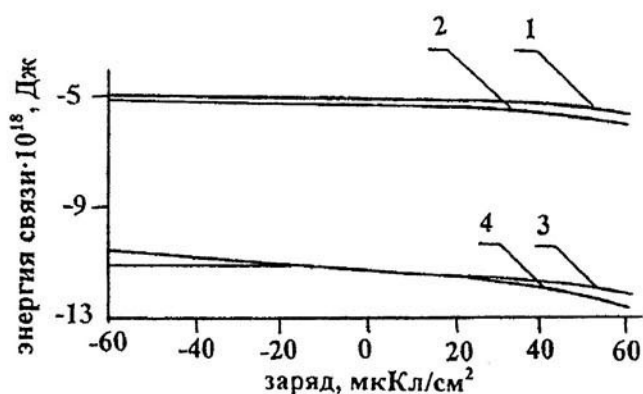


Рис. 16. Зависимость энергии связи хемосорбированного водорода от величины заряда поверхности электрода и электронной плотности металла. Расчет проведен в модели с диэлектриком (вода). 1 и 2 – H^0 – форма водорода. 3 и 4 – H^+ – форма водорода. τ_1 : 1 и 3 – 3; 2 и 4 – 5.

заряда поверхности показана на рис. 16. H^+ – форма прочнее связана с металлом, чем H^0 , что хорошо коррелирует с результатами [15, 16]. Одновременно, с увеличением q , например, в результате анодной поляризации, энергия связи H^+ – формы возрастает значительно, чем H^0 , что подтверждает справедливость подхода, используемого выше для интерпретации максимума на зависимости $i_H = f(\Delta E_H)$, который наблюдается во всех известных случаях независимо от исследуемой системы металл/раствор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ. 1952. 319с.
2. Фрумкин А.Н. Перенапряжение водорода. М.: Наука. 1988. 240 с.
3. Смяловски М. Влияние водорода на свойства железа и его сплавов. // Защита металлов, 1967. Т.3. №3. С. 267 – 291.
4. Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение. 1993. 244 с.
5. Iyer R.N., Pickering H.W., Zamanzadeh M. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136, №9. P. 2463 – 2470.
6. Abd. Elhamid M.N., Ateja B.G., Pickering H.W. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 6 P. 2258 – 2262.
7. Abd. Elhamid M.N., Ateja B.G., Pickering H.W. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. №8. P. 2259 – 2963.
8. Krstajih N., Popovich M., Grgur M., Vojnovic M., Sepa D. // J. Electroanal it Chem. 2001. V. 521. № 1. P 16.
9. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1991. С. 3.

10. Кудрявцев В.Н., Балакин Ю.П., Ваграмян А.Т. // Защита металлов. 1965. Т. 1. с. 477.
11. Маршаков А.И., Максеева Л.Б., Михайловский Ю.Н. // Защита металлов. 1993. Т. 29. С. 857 – 868.
12. Тимонин В.А., Вигдорович В.И. // Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. 2000. Т. 5. С. 239 – 241.
13. Вигдорович В.И., Тимонин В.А. // Вестник Тамбовского университета. Серия естественные и технические науки. 2000. Т. 5. С. 241.
14. Петрий О.А. Цирлина Г.А. // Вестник РФФИ. 2003. №4 (34). С. 35 – 64.
15. Хориути Д., Тоя Т. Хемосорбция водорода / / Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. М.М. Грина / М.: Мир. 1972. С. 3 – 103.
16. Тоя Т., Ито Т., Иши Ш. // Электрохимия. 1978. Т. 14. №5. С. 703 – 714.
17. Вигдорович М.В., Кузнецов А.М. // Материалы докл. X межрегионального научно – технич. конф. “Проблемы химии и хим. технологии”. Тамбов. Изд-во ТГУ 2003. С. 14 – 18.
18. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Бердникова Г.Г. // Журн. физич. хим. 1998. Т. 72. №5. С. 841 – 845.
19. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Данилова Т.С. // Химия и хим. технолог. 1976. Т.19. №10. С. 1557 – 1561.
20. Справочник химика. М.: – Л.: Химия. 1964. Т.3. 1005 с.
21. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Копылова Е.Ю. // Электрохимия 2003. Т. 39. №7. С. 832 – 839.
22. Крейков А.П., Бькова Л.Н., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных средах. М.: Химия. 1967. 192 с.
23. Измайлов М.А. Электрохимия растворов. М.: Химия. 1976. 488 с.
24. Кардаш Н.В., Батраков В.В. Методика определения водорода, диффундирующего через стальную мембрану. // Защита металлов. 1995. Т.31. №4. С. 441 – 444.
25. Физико-химические методы анализа (Под ред. Алесковского В.Б. и Яцимирского К.Б.). Л.: Химия. 1971. 424 с.
26. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Цыганкова Л.Е. // Электрохимия. 2001. Т.37. №12. С. 1437 – 1445.
27. Фрумкин А.Н. Об исследовании механизма электролитического выделения водорода методом введения дополнительного количества атомарного водорода на поверхность электрода. // Журн. физич. хим. 1957. Т. 31. №5. С. 1875 – 1890.

28. Экилик В.В., Григорьев В.П. Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов – на – Дону. Изд-во РГУ. 1984. 191 с.
29. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. // Электрохимия. 2002. Т. 38. №6. С. 719 – 724.
30. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. / Защита металлов. 2002. Т. 38. №5. С. 514 – 520.
31. Вигдорович В.И., Матвеева М.В. // Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технич. науки. 2003. Т. 8. №5. С. 785 – 790.
32. Антропов Л.И., Савгира Ю.А. // 111 Междунар. конгресс по коррозии металлов. М.: Мир. 1968. Т.2 С. 54 – 60.
33. Кеше Г. Коррозия металлов. М.: Металлургия. 1984. 400 с.
34. Фокин М.Н., Булыгин Е.В., Оше Е.К. // Химия и хим. технолог. 1986. Т. 29. №1. С. 117 – 119.
35. Маричев В.А., Молоканов В.В. // Защита металлов. 1991. Т. 27. №5. С. 810 – 814.
36. Маришаков А.И., Максеева Л.Б., Михайловский Ю.Н. // Защита металлов. 1993. Т. 29. С. 857 – 863.
37. Назаров А.П., Лисовский А.П., Михайловский Ю.Н. // Защита металлов. 1996. Т. 32. №5. С. 478.
38. Chin R., Nobe K. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. № P. 1457.
39. Вигдорович В.И., Копылова Е.Ю. // Электрохимия. 2004. Т.40. №2. С. 180 – 184.