

## ВЛИЯНИЕ КАТОДНОЙ И АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ДИФФУЗИЮ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНУЮ МЕМБРАНУ ИЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ HCl, СОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИН

© 2012 И. В. Зарапина

*Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия*

Поступила в редакцию: 29.04.2011 г.

**Аннотация.** Исследовано влияние катодной и анодной поляризации входной стороны стальной мембраны и концентрации HCl (0,01—0,99 моль/л) на диффузию водорода через стальную мембрану Ст3 в солянокислых этиленгликолевых растворах, содержащих пиридин, в присутствии 0,1 и 10 масс. % воды, с постоянной ионной силой, равной 1. Результаты интерпретированы с учетом степени заполнения поверхности двумя формами адсорбированного водорода: надповерхностной  $H_{\text{адс}}^f$  и подповерхностной  $H_{\text{адс}}^s$ .

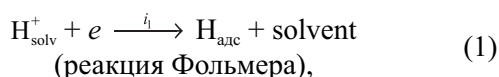
**Ключевые слова:** сталь, мембрана, этиленгликоль, вода, ионы водорода, пиридин, диффузия, катодная и анодная поляризация.

### ВВЕДЕНИЕ

Значительный вклад в понимание закономерностей процесса наводороживания вносит изучение влияния катодной и анодной поляризации рабочей стороны мембраны на скорость твердофазной диффузии водорода через нее.

Согласно ряду исследований [1, 2], в кислых водных растворах скорость диффузии водорода  $i_H$  (наводороживание) через стальную мембрану пропорциональна плотности катодного тока на ее поляризационной стороне  $i_K$ . Одновременно поток диффузии  $i_H$ , при прочих равных условиях, должен зависеть от степени заполнения поверхности атомарным водородом  $\theta_H$  [3, 4], вернее доли ее активных центров, занятых  $H_{\text{адс}}$ . Величина  $\theta_H$ , в свою очередь, определяется природой лимитирующей стадии реакции выделения водорода (РВВ) [5, 6]. РВВ сводится к следующему [7—9]:

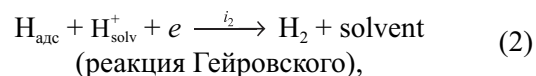
— первая стадия — разряд доноров протонов



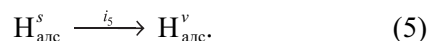
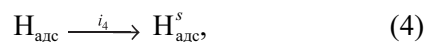
где solvent характеризует молекулу растворителя. Ее итогом является посадка ад-атомов водорода на поверхность металла, выступающего в роли твердого, либо жидкого электрода;

— вслед за реакцией (1) наблюдается удаление адсорбированного атомарного водорода. Для этого

существует несколько маршрутов [7—10]. В том числе:



С переходом  $H_2$  по (3) в газовую фазу сток  $H_{\text{адс}}$  протекает параллельно по реакциям, соответствующим уравнениям (4) и (5)



Верхние индексы в (4) и (5) характеризуют соответственно атомы водорода (S), проникшие под первый подповерхностный слой металла и удаляющиеся в его объем (V) (твердофазная диффузия). Если природа металлической фазы постоянна, то изменение потока твердофазной диффузии определяется соотношением скоростей стадий (1) — (5).

Формально стадии (2) — (4) обуславливают сток  $H_{\text{адс}}$ , и любая из них может явиться завершающей в РВВ (если, конечно, каждую из указанных, в свою очередь, не рассматривать как стадийный процесс) [11, 12].

Примем  $i_4 = i_5 = i_H$ . В этом случае возможны следующие варианты:

1. Лимитирует стадия (1). Этот случай интерпретируется как замедленный разряд.

2. Если замедлены реакции (2) или (3), то случай (1), (2) характеризует механизм Фольмера — Гейровского, (1), (3) — Фольмера — Тафеля. При этом наводороживание металлической фазы практически отсутствует, а  $N_{\text{адс}}$  полностью переходит в газовую фазу в виде  $H_2$ . В обратном варианте ( $i_H \rightarrow i_K$ ) — весь водород стремится в твердую фазу. В последнем случае РВВ формально осуществляется по маршруту (1), (4), вклад же стадии (2) или (3) в сток  $N_{\text{адс}}$  приближается к нулю. Представим  $i_H/i_K = \rho$ , где  $\rho$  представляет собой долю  $N_{\text{адс}}$ , удаляемого с поверхности за счет объемной твердофазной диффузии. Величина  $\rho$  может принимать значения:

1.  $\rho = 0$  (наводороживание металлической фазы отсутствует).

2.  $\rho = 1$  (исключено образование  $H_2$  по стадиям (2) или (3)).

3.  $0 < \rho < 1$  (промежуточный, наиболее часто реализуемый случай).

Тем не менее, при определенных условиях скорость  $i_3$  может определяться и поверхностной диффузией  $N_{\text{адс}}$ , что наблюдалось, в частности, в работах [13, 14]. Тогда величина  $i_H$  не является функцией коэффициента диффузии водорода через металл и кинетики посадки  $N_{\text{адс}}$ . Подобная картина характерна для диффузии водорода в условиях катодной поляризации рабочей стороны стальной мембраны из условно безводных (0,1 масс. %  $H_2O$ ) этиленгликолевых растворов  $HCl$  с постоянной ионной силой, не содержащих стимуляторов наводороживания [15]. В данных фоновых растворах отсутствует корреляция между функциями  $i_K = f(E_K)$  и  $i_H = f(E_K)$  при сдвиге потенциала в катодную область  $E_K$ . Если величина  $i_K$  с изменением потенциала  $E_K$  систематически возрастает, либо достигает предельного значения и далее остается постоянной, то функция  $i_H = f(E_K)$  проходит через максимум. Качественно подобные результаты наблюдаются и в присутствии соединений  $As(V)$  [16] и тиомочевина  $(NH_2)_2CS$  [17].

Процесс наводороживания может протекать со значительной скоростью и в условиях анодного растворения железа и его сплавов при потенциалах выше равновесного водородного в данной среде [18, 19], причем функция  $i_H = f(E_A)$  проходит через максимум, который смещается в область больших анодных поляризаций. Этот эффект получил название «анодного водорода». Причинами его появления могут быть:

— выход в объем раствора низковалентных частиц, обуславливающих химическое разложение

воды и появление  $N_{\text{адс}}$ :

— химическое восстановление ионов  $H_3O^+$  в приэлектродном пространстве ионами металла промежуточной валентности;

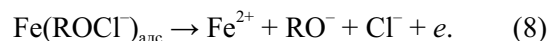
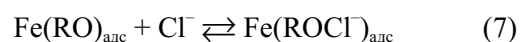
— наличие монослоя адсорбированных атомов водорода (эффект «недонапряжения»);

— подкисление приэлектродного слоя раствора в результате образования гидроксильных комплексов железа.

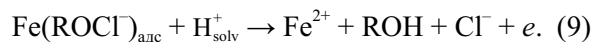
В этиленгликолевых растворах с  $C_{H_{\text{солв}}}^+ \leq 0,1$  М анодная ионизация железа протекает по схеме [20]:



где  $ROH$  — молекула  $C_2H_4(OH)_2$ . Далее следуют реакции



Рост  $C_{H_{\text{солв}}}^+$  в сильноокислых средах за счет анодной ионизации незначителен по сравнению с ее исходной величиной. При  $C_{H_{\text{солв}}}^+ > 0,1$  М практически нацело заменяется на:



Следовательно, увеличение концентрации  $H_{\text{солв}}^+$  отсутствует, так как в стационарных условиях скорости их накопления и расхода одинаковы. Таким образом, авторы отмечают, что только посредством кинетических особенностей восстановления  $H_{\text{солв}}^+$  нельзя объяснить наблюдаемые изменения  $i_H$ .

При анодной поляризации в условно безводных этиленгликолевых растворах  $HCl$  и отсутствии стимуляторов наводороживания наблюдается максимум функции  $i_H = f(E_A)$  [19]. В присутствии соединений  $As(V)$  [16] этот экстремум часто достичь не удается, и связь  $i_H$  с  $E_A$  отсутствует. Зависимость потока диффузии водорода через мембрану от величины анодной поляризации в водно-этиленгликолевых растворах  $HCl$  в присутствии тиомочевина [17] также проходит через максимум.

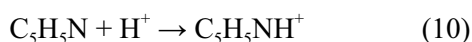
Кроме этого, значительный интерес представляет выяснение наличия и характера связи твердофазной диффузии водорода с величиной катодного и анодного сдвига потенциала металла от потенциала коррозии при переходе от лимитирующей стадии разряда к замедленной рекомбинации. Ранее [21, 22] установлено, что в условно безводных этиленгликолевых растворах в отсутствии и при наличии пиридина РВВ протекает в условиях замедленного разряда ионов  $C_2H_4(OH)_2H^+$  (табл. 1). При последующем стократном росте  $C_{\text{воды}}$  в смешанном растворителе кинетические параметры во всех случаях соответствуют требованиям протека-

**Таблица 1.** Кинетические параметры РВВ на железе в растворах системы  $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - HCl - C_5H_5N$  с составом электролита  $xM HCl + (1 - x) M LiCl$  (водородная атмосфера, комнатная температура)

$C_{H_2O}^{исх}$ , масс. %	$C_{\text{пиридина}}$ , мМ	$-\frac{dE}{d \lg i_K}$ , В	$\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}$ , В	$\left(\frac{d \lg i_K}{d \lg C_{H^+}}\right)_{E, C_i}$	$\frac{d \eta_H}{d \lg i_K}$ , В	$-\frac{d \eta_H}{d \lg C_{H^+}}$ , В	$\left(\frac{d \lg i_K}{d \lg C_{H^+}}\right)_{\eta, C_i}$
0,1	0	0,110	0,085	0,85	0,110	0,055	0,50
	1	0,110	0,095	0,90	0,110	0,060	0,60
10	0	0,070	0,045	0,70	0,070	0,025	0,20
	1	0,065	0,040	0,60	0,065	0,000	0,00

ния РВВ с лимитирующей стадией рекомбинации. При этом наблюдается полная объемная пересольватация протона ( $C_2H_4(OH)_2H^+ \rightarrow H_3O^+$ ).

Целью настоящей работы является получение результатов, определяющих насколько общий характер имеют наблюдаемые зависимости  $i_K=f(E_K)$ ,  $i_H=f(E_K)$ ,  $\rho=f(E_K)$ ,  $i_H=f(E_A)$ . Исследования проведены в этиленгликолевых растворах HCl в присутствии пиридина, который, согласно нашим данным, практически полностью протонируется по реакции:



с образованием ионов пиридиния.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рабочие растворы состава  $xM HCl + (1 - x)M LiCl$  получали насыщением смешанного растворителя сухим хлористым водородом с последующей оценкой  $C_{H^+}$  титрованием щелочью (индикатор — фенолфталеин) и введением заданного количества сухого хлористого лития (осушка при 100—105°C) до постоянства ионной силы, равной 1. Использован  $C_2H_4(OH)_2$  квалификации «ч.д.а.»,  $C_{H_2O}$  до 0,1 (исходная концентрация, масс. %, хроматографическая оценка) и 10 масс. %. Вода — бидистиллят. Концентрация ионов водорода лежит в интервале  $C_{H^+}$  0,01—0,99 моль/л. В фоновые растворы вводили  $C_5H_5N$  квалификации «х.ч.» в концентрации 1 мМ.

Поляризационные измерения проведены посредством потенциостата П5827М с использованием водного хлоридсеребряного (потенциал пересчитаны по н.в.ш.) электрода сравнения.

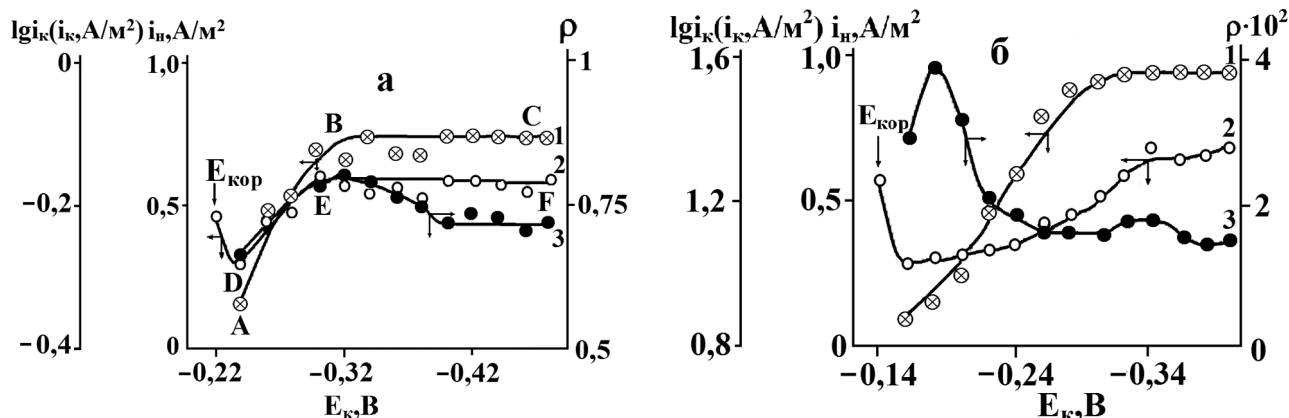
Диффузию водорода через стальную (Ст3) вертикальную мембрану площадью 3,63 см<sup>2</sup> и толщиной 300 мкм изучали по методике [23] в двухкамерной ячейке типа ячейки Деванатхана, выполненной из стекла «Пирекс». Схема ее приведена в [24].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Твердофазная диффузия водорода в условиях катодной поляризации входной стороны мембраны.** На зависимости, характеризующей скорость РВВ на входной стороне мембраны в условно безводных этиленгликолевых средах с 0,01 моль/л  $H_{sol}^+$  в присутствии 1мМ  $C_5H_5NH^+$  (рис. 1а), можно выделить два участка (кривая 1) — АВ, на котором величина  $d \lg i_K / d E_K = const$  и весьма существенна по абсолютному значению, и ВС, представляющий область предельного катодного тока. На нем  $d \lg i_K / d E_K$  равна нулю (рис. 1а, кривая 1). Зависимость  $i_H$  от  $E_K$  также характеризуется наличием двух участков (рис. 1а, кривая 2) — DE, соответствующий интервалу АВ, и EF → ВС. Восходящий участок функции  $\rho=f(E_K)$  совпадает с АВ и DE (рис. 1а, кривая 3). Далее следует достаточно короткий нисходящий участок. В интервале  $-0,40 \leq E_K \leq -0,48$  В  $\rho \neq f(E_K)$ , но эта область не совпадает с участками ВС и EF.

Увеличение концентрации ионов водорода до 0,99 М не меняет качественный характер зависимости  $i_K$  с ростом  $E_K$  (рис. 1б, кривая 1). Вид функции  $i_H=f(E_K)$  в этом случае несколько отличается от предыдущего (рис. 1а, кривая 2). Теперь кривая 2 имеет плавно возрастающий ход, и выделить на ней какие-либо участки достаточно сложно. Величина  $\rho$  (рис. 1б, кривая 3), проходя через максимум, плавно снижается и далее (с  $E_K = -0,25$  В) остается неизменной.

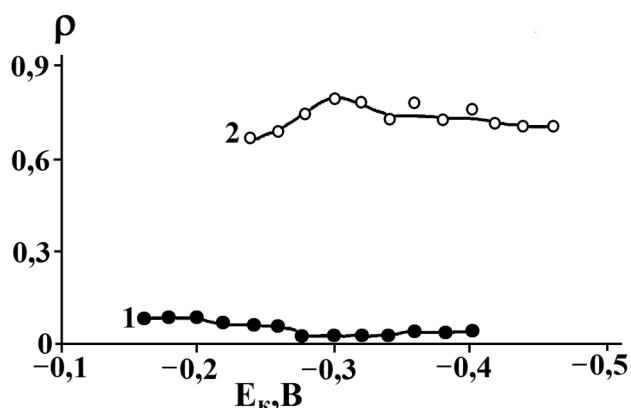
Важно было выяснить, влияет ли природа растворителя, а также кислотность раствора на зависимость величины  $\rho$  от катодного сдвига потенциала входной стороны мембраны. В условно безводных этиленгликолевых солянокислых средах с постоянной ионной силой, равной 1 и  $C_{\text{воды, исх}} = 0,1$  масс. %, величина  $\rho$  снижается с ростом катодной поляризации в широкой области потен-



**Рис. 1.** Влияние катодной поляризации на скорость РВВ на входной стороне мембраны (1), поток диффузии через нее водорода (2) и величину  $\rho$  (3) в условно безводных этиленгликолевых растворах с составом электролита: а 0,01 М НСl + 0,99 М LiCl; б 0,99 М НСl + 0,01 М LiCl, содержащих 1 мМ  $C_5H_5N$ . Атмосфера — воздух, комнатная температура

циалов (рис. 1). Однако ход кривых в координатах  $\rho$ ,  $E_K$  зависит от  $C_{H^+}$ . При 0,99 моль/л НСl (рис. 2, кривая 1)  $\rho$  слабо уменьшается с ростом катодной поляризации. Величина  $\rho$  возрастает со снижением  $C_{H^+}$ , приближаясь к 1 при  $C_{НСl}$  0,01 моль/л ( $E_K = \text{const}$ ), проходя через максимум (рис. 2, кривая 2). При высоких катодных потенциалах на кривой 2 появляется широкая область, в которой отсутствует или очень слаба зависимость  $\rho$  от  $E_K$ .

Ранее [14] подобный вид функции  $\rho = f(E_K)$  наблюдался в хлоридных этиленгликолевых растворах, не содержащих  $C_5H_5N$ , или других стимуляторов наводороживания. При малой  $C_{H^+}$  функция в координатах  $\rho$ ,  $E_K$  проходит через максимум. Также  $\rho$  имеет тенденцию к возрастанию с падением кислотности. Таким образом, наличие стимуляторов наводороживания не является един-



**Рис. 2.** Связь величины  $\rho$  с потенциалом входной стороны стальной (Ст3) мембраны в условиях ее катодной поляризации и концентрацией НСl в условно безводных этиленгликолевых растворах, содержащих 1 мМ  $C_5H_5N$ .  $C_{НСl}$ , моль/л: 1 — 0,99; 2 — 0,01. Атмосфера — воздух, комнатная температура

ственным фактором появления максимума в координатах  $\rho$ ,  $E_K$ .

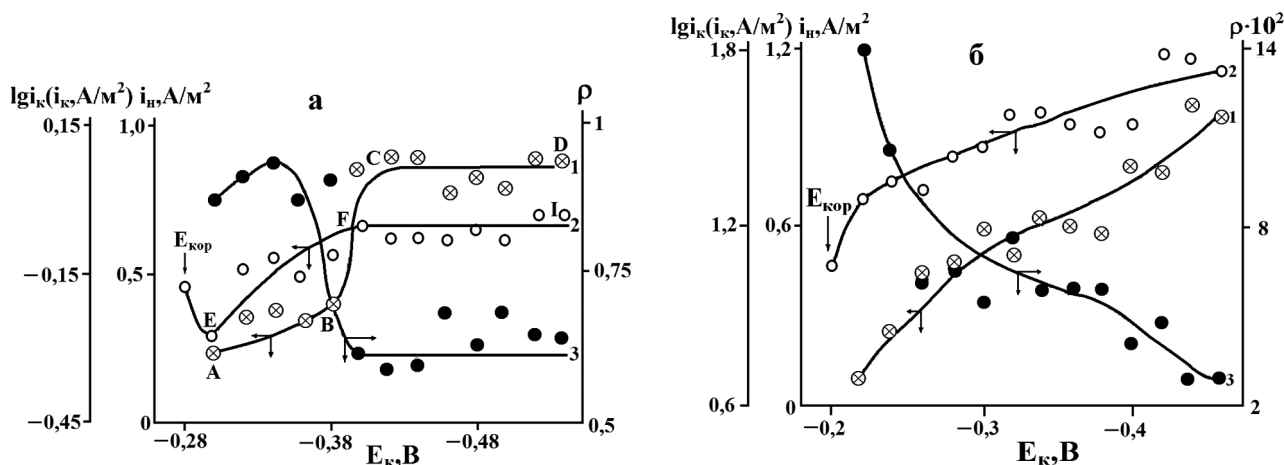
При увеличении концентрации воды в смешанном растворителе до 10 мас. % воды, в 0,01 М растворе НСl, содержащем 1 мМ  $C_5H_5N$ , на кривой, характеризующей зависимость  $i_k$  от  $E_K$ , можно выделить три участка (рис. 3 а, кривая 1) — АВ с небольшой величиной  $d \lg i_k / dE_K$ ; ВС, где  $d \lg i_k / dE_K = \text{const}$  и резко возрастает по абсолютному значению по сравнению с АВ, и CD, представляющий область предельного катодного тока, где величина  $d \lg i_k / dE_K$  равна нулю. На зависимости  $i_H = f(E_K)$  по-прежнему явно выражены два участка (рис. 3 а, кривая 2). В области EF величина  $i_H$  систематически возрастает с увеличением катодной поляризации, а начиная с  $-0,40$  В переходит в отрезок FI, где поток диффузии водорода остается практически неизменной.

Функция  $\rho = f(E_K)$  имеет максимум ( $E_K = -0,34$ ), после достижения которого кривая 3 рис. 3а быстро снижается до  $E_K = -0,40$  В и при  $-0,40 \leq E_K \leq -0,54$  В величина  $\rho$  остается неизменной.

С увеличением концентрации НСl до 0,99 М зависимость  $i_k$  и  $i_H$  от  $E_K$  (рис. 3б, кривые 1 и 2, соответственно) плавно возрастают, не достигая постоянного значения в исследуемой области  $\Delta E_K$ . Функция  $\rho = f(E_K)$  не имеет максимума (рис. 3 б, кривая 3), а представляет собой протяженную систематически нисходящую зависимость.

Связь  $\rho$  с концентрацией ионов водорода при сдвиге потенциала в катодную область качественно остается прежней (рис. 4).

Ранее [14], при интерпретации результатов, характеризующих зависимость  $i_H$ ,  $i_k$  и  $\rho$  от  $E_K$ , отмечалось, что наличие предельного катодного тока



**Рис. 3.** Влияние катодной поляризации на скорость РВВ на входной стороне мембраны (1), поток диффузии водорода через нее (2) и величину  $\rho$  (3) из этиленгликолевых растворов с содержанием 10 мас. %  $H_2O$  (исходная концентрация) в смешанном растворителе системы  $C_2H_4(OH)_2 - H_2O$  с составом электролита: *a* 0,01 М НСl + 0,99 М LiCl; *б* 0,99 М НСl + 0,01 М LiCl, содержащих 1 мМ  $C_5H_5N$ . Атмосфера — воздух, комнатная температура

(кривые 1, рис. 1, 3) может быть обусловлено следующим:

- замедленной доставкой  $H_{solv}^+$  к поверхности электрода из объема раствора;

- замедленным массопереносом в процессе латеральной диффузии, что особенно вероятно, учитывая, что коэффициент подобного двумерного процесса более чем на порядок меньше его трехмерного аналога [15];

- наличием кинетических токов, обусловленных наличием лимитирующей предшествующей химической стадии.

При влиянии первого фактора должна наблюдаться зависимость  $i_k$  от гидродинамических условий в приэлектродном слое, которая, по экспери-

ментальным данным, полученным в растворах без добавки, не имеет места [14]. Для разряда  $H_{solv}^+$  согласно [25], третий фактор вообще не наблюдается. При контроле процесса латеральной диффузией связь  $i_k$  с частотой вращения дискового электрода должна отсутствовать.

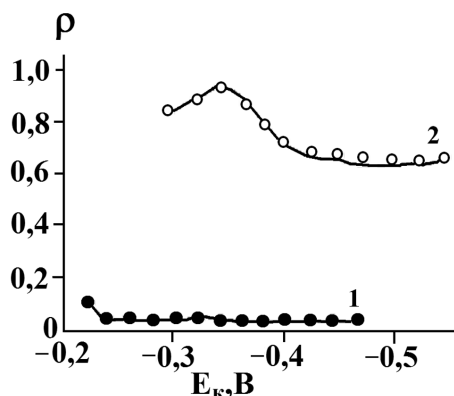
Несомненно,  $i_n$  зависит от степени заполнения поверхности стали ( $\theta_n$ ), вернее доли ее активных центров, занятых  $H_{адс}$ . Отметим, что наличие двух форм адсорбированного водорода — надповерхностного (raised) и подповерхностного (subsurface), обозначаемых соответственно через  $H^r$  и  $H^s$ , показано и в [26, 27]. Обе они, прочно связанная с металлом  $H^r$  и существенно менее прочно —  $H^s$ , находятся в равновесии:



Их двумерные концентрации — соответственно  $\theta_n^r$  и  $\theta_n^s$ .

Энергия  $H_{адс}^r$  заметно ниже таковой основного состояния и характеризуется минимумом при равновесном расстоянии атома от поверхности металла порядка 0,1 нм (от внешней границы двойного электрического слоя). Природа связи формы  $H_{адс}^r$  с металлом аналогична обычной ковалентной в теории молекулярных орбиталей. Следовательно,  $H_{адс}^r$  располагается над атомом металла и совершает 3 типа колебаний относительно положения равновесия — одно нормально и два — тангенциально поверхности.

$H_{адс}^s$ , по [26, 27], можно представить растворенным в металле. В равновесном состоянии такой атом находится в плоскости, параллельной ДЭС и



**Рис. 4.** Связь величины  $\rho$  с потенциалом входной стороны стальной (Ст3) мембраны в условиях ее катодной поляризации и концентрацией НСl в этиленгликолевых растворах ( $C_{водн, исх}$  — 10 мас. %), содержащих 1 мМ  $C_5H_5N$ .  $C_{НСl}$ , моль/л: 1 — 0,99; 2 — 0,01. Атмосфера — воздух, комнатная температура

расположенной на расстоянии порядка 0,05 нм внутри кристаллической решетки.

Суммарная степень заполнения поверхности водородом  $\theta_H$  равна:

$$\theta_H = \theta_H^r + \theta_H^s.$$

и в пределе  $\theta_H \rightarrow 2$  [26].  $\theta^r$  и  $\theta^s$  связаны через отношение  $\theta_H^r/\theta_H^s$  в виде некоторой величины  $K_p$ , которая является функцией статистической суммы состояний компонентов системы [26] и может меняться в широких пределах. В [28] постулировано, что  $H_{\text{алс}}^r$  ответственны за молизию водорода (реакции (2) и (3)),  $H_{\text{алс}}^s$  — за его твердофазную диффузию (реакция (4)). Целесообразность использования подобного подхода для интерпретации экспериментальных данных показана в [29, 30].

Величина  $\theta_H$ , в свою очередь, определяется природой лимитирующей стадии РВВ, увеличиваясь в направлении:

реакция 1  $\rightarrow$  реакция 2  $\rightarrow$  реакция 3.

При энергетически однородной поверхности на восходящем участке кривой 1 с повышением  $E_K$  возрастают  $\theta_H$  и  $i_K$ . В области ВС (кривая 1), процесс лимитируется латеральной диффузией при  $\theta_H < 1$  и  $i_K = \text{const}$ , то есть замедленной, видимо, становится реакция рекомбинации (4).

Рост сдвига потенциала в катодную область повышает скорость РВВ во всем изученном интервале  $C_{H^+}$  независимо от того, является лимитирующим разряд или рекомбинация, в то время как кинетика реакций (4) и (5) непосредственно не зависит от  $E_K$ . В этом случае  $\rho$  должно снижаться с катодным сдвигом потенциала входной стороны мембраны, что и наблюдается экспериментально.

Для интерпретации характера связи  $\rho$  с  $C_{H^+}$  учтем, что величины  $\theta_H^r$  и  $\theta_H^s$  существенно различно зависят от статистической суммы компонентов системы. Характер такой связи  $\theta_H^i$  с константой  $\gamma$ , введенной Д. Хориути и Т. Тоя, и, в свою очередь, являющейся функцией статистической суммы, может меняться в широком интервале (рис. 5).

Когда в соответствии со статистической суммой системы  $\lg \gamma$  находится в интервале АБ (рис. 5), величина  $\rho$  мала, но должна иметь тенденцию к повышению с ростом  $\lg \gamma$ , так как, с одной стороны,  $\theta_H^s \ll \theta_H^r$ , но с другой, степень заполнения поверхности формой  $H_{\text{алс}}^s$  растет быстрее, чем  $H_{\text{алс}}^r$ . Подобная картина, видимо, достаточно хорошо соответствует  $C_{H^+}$  в интервале 0,99—0,10 моль/л. С дальнейшим снижением кислотности среды на порядок  $\lg \gamma$  достигает значений интервала БВ

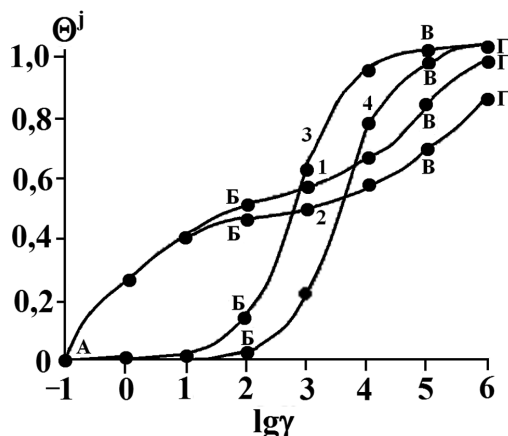


Рис. 5. Зависимость  $\theta_H^r$  (1 и 2) и  $\theta_H^s$  (3 и 4) от  $\lg \gamma$ . Кривые 1 и 3 — 50 °С; кривые 2 и 4 — 0 °С

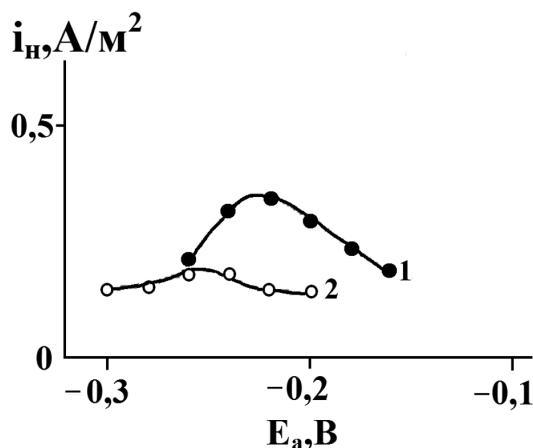
(рис. 5), и  $\theta_H^s$  начинает возрастать гораздо быстрее, чем  $\theta_H^r$  и даже превышает ее по абсолютной величине. В этом случае  $\rho$  быстро растет, что и имеет место экспериментально.

Конечно, подобный подход не объясняет всех особенностей зависимости  $\rho$  от  $C_{H^+}$ , при прочих постоянных условиях. В частности, исходя из принятых допущений, при величинах  $\lg \gamma$  в интервале ВГ (рис. 5) величина  $\rho$  вновь должна снижаться, формально приближаясь к 0,5. Однако такая картина будет иметь место только в том случае, если  $i_K$  и  $i_H$  линейно зависят соответственно от  $\theta_H^r$  и  $\theta_H^s$ , и на них не оказывают определяющего влияния многочисленные вторичные факторы. Кроме того, следует отметить, что при  $\theta_H^r = 1$  и  $\theta_H^s = 1$  абсолютные двумерные концентрации  $H_{\text{алс}}^i$  могут существенно различаться в силу различной природы и плотности активных центров на поверхности и в подповерхностном слое.

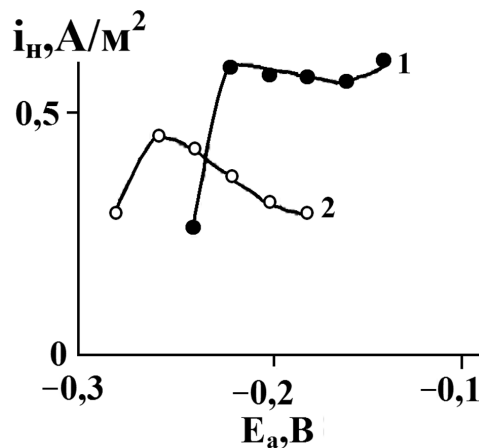
Тем не менее, качественно экспериментально наблюдаемую картину такой подход позволяет удовлетворительно интерпретировать.

**Твердофазная диффузия водорода в условиях анодной поляризации входной стороны мембраны.** В условно безводных этиленгликолевых растворах при наличии 0,01 М НСl функция  $i_H = f(E_A)$  проходит через максимум ( $E_A = -0,26$  В) (рис. 6). Однако, начиная с  $E_A$ , равного  $-0,22$  В, поток диффузии водорода перестает зависеть от величины анодной поляризации. Рост  $C_{H^+}$  до 0,99 М НСl в растворе сдвигает максимум к  $E_A = -0,22$  В.

Последующий рост  $C_{H_2O}$  на два порядка и переход от  $C_2H_4(OH)_2H^+$  к  $H_3O^+$  приводит к следующему. В присутствии 0,01 М НСl зависимость  $i_H$  от  $E_A$  проходит через максимум ( $E_A = -0,28$  В), после чего



**Рис. 6.** Влияние анодной поляризации на поток твердофазной диффузии через мембрану из условно безводных этиленгликолевых растворов с составом электролита  $x$  М HCl +  $(1 - x)$  М LiCl, содержащих 1 мМ  $C_5H_5N$ .  $x$ : 1 — 0,99; 2 — 0,01. Атмосфера — воздух, комнатная температура



**Рис. 7.** Влияние анодной поляризации на поток твердофазной диффузии через мембрану из этиленгликолевых растворов ( $C_{\text{водн. исх}} = 10$  мас. %) с составом электролита  $x$  М HCl +  $(1 - x)$  М LiCl, содержащих 1 мМ  $C_5H_5N$ .  $x$ : 1 — 0,99; 2 — 0,01. Атмосфера — воздух, комнатная температура

наблюдается протяженный нисходящий участок (рис. 7). При увеличении  $C_{H^+}$  до 0,99 моль/л  $i_H$  возрастает, а затем остается практически неизменной в интервале  $-0,22 \leq E_A \leq -0,14$  В (рис. 7).

Положение максимума функции  $i_H = f(E_A)$ , как правило, не зависит от состава и природы растворителя и электролита. Для интерпретации его появления необходимо учесть действие, по крайней мере, двух противоположно действующих факторов, связанных, видимо, только с поверхностными свойствами входной стороны стальной мембраны.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как указывалось ранее, на поверхности ряда металлов, в том числе и железа, существуют несколько типов адсорбированных атомов водорода, в том числе  $H_{\text{адс}}^r$  (надповерхностные) и  $H_{\text{адс}}^s$  (подповерхностные), которые энергетически существенно различаются и скорость реакции (3) пропорциональна  $\theta_H^r$ , а процесса (4) —  $\theta_H^s$ . Отношение  $\theta_H^r/\theta_H^s$ , при прочих равных условиях является, видимо, функцией заряда поверхности, так как дипольные моменты  $H_{\text{адс}}^r$  ( $0,53 \times 10^{-30}$  Кл $\times$ м) и  $H_{\text{адс}}^s$  ( $0,20 \times 10^{-30}$  Кл $\times$ м) различаются почти в три раза. Если с ростом  $\Delta E_A$  за счет изменения отношения  $\theta_H^r/\theta_H^s$  скорость процесса (4) возрастает быстрее, чем снижается скорость реакции (3), то  $i_H$  будет расти. При их обратном соотношении  $i_H$  снижается. Наличие этих двух противоположно действующих факторов позволяет объяснить характер зависимости  $i_H = f(E_A)$ . Дело в том, что исходя из требований электрохимической кинетики, с ро-

стом  $\Delta E_A = E_A - E_{\text{кор}}$  скорость РВВ и  $\theta_H^i$  должны уменьшаться. Но с увеличением заряда поверхности входной стороны стальной мембраны  $\theta_H^r$  будет снижаться быстрее, чем  $\theta_H^s$ . Если в определенной области потенциалов рост скорости (4) превалирует над торможением (3), то  $i_H$  становится экстремальной функцией  $E_A$ , что и наблюдается экспериментально.

Наличие кривых, на которых отсутствует зависимость  $i_H$  от  $E_A$ , можно в первом приближении объяснить посадкой  $H_{\text{адс}}^i$  в результате химического растворения стали [31], учитывая, что скорость химического растворения  $i_x$  не зависит от изменения анодного потенциала. Такой подход базируется, в частности, на том, что величины  $i_x$  [32] и  $i_H$ , снижаются при переходе от этиленгликолевых к водно-этиленгликолевому раствору HCl. Отметим, что согласно представлениям, развитым в [31], источником  $H_{\text{адс}}$  является деструкция хемосорбированных молекул растворителя.

В качестве вывода, отметим, что учет только надповерхностного водорода не позволяет интерпретировать всех наблюдаемых закономерностей. Анализ зависимостей, наблюдаемых при катодной и анодной поляризации входной стороны стальной мембраны, необходимо проводить, принимая во внимание наличие двух форм адсорбированного водорода.

*Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., профессору Вигдорovichу В.И. за обсуждение работы.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев В. Н., Балакин Ю. П., Ваграмян А. Т. // Защита металлов. 1965. Т. 1. № 5. С. 477—481.
2. Маршаков А. И., Максаева Л. Б., Михайловский Ю. Н. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 6. С. 857—868.
3. Назаров А. П., Лисовский А. П., Михайловский Ю. Н. // Защита металлов. 1996. Т. 29. № 32. С. 478—483.
4. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Скуратник Я. Б. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1245—1252.
5. Тимонин В. А., Вигдорович В. И. // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2000. Т. 5. № 2. С. 239—241.
6. Вигдорович В. И., Тимонин В. А. // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2000. Т. 5. № 3. С. 241—243.
7. Фрумкин А. Н. Электродные процессы (избранные труды). М.: Наука, 1987. 336 с.
8. Фрумкин А. Н. Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1988. 240 с.
9. Кузнецов В. В., Халдеев Г. В., Кичигин В. И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.
10. Черненко В. Н., Якунина Т. Г. // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 904—908.
11. Vighorovich M. V., Tsygankova L. E. // Surface and Interface analysis. 2004. V. 36. № 8. P. 1083—1088.
12. Vighorovich M. V., Tsygankova L. E. // J. of Electroanalytical Chemistry. 2004. V. 565. № 2. P. 351—357.
13. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Дьячкова Т. П. // Химия и химическая технология. 2001. Т. 44. Вып. 2. С. 80—84.
14. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Дьячкова Т. П. // Защита металлов. 2002. Т. 38. С. 514—519.
15. Вигдорович М. В. // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 946—950.
16. Вигдорович В. И., Копылова Е. Ю. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 175—179.
17. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., АLEXИНА О. В. // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж. 2005. № 4. Т. 5. С. 590—598.
18. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Защита металлов. 2004. Т. 39. № 2. С. 128—132.
19. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Дьячкова Т. П. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 6. С. 719—724.
20. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Вигдорович М. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 4. С. 340—355.
21. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Зарапина И. В. и др. // Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. № 6. С. 93—99.
22. Зарапина И. В., Шель Н. В., Копылова Е. Ю. и др. // Научные технологии. 2011. Т. 12. № 1. С. 54—65.
23. Кардаш Н. В., Батраков В. В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441—444.
24. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Копылова Е. Ю. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 175—179.
25. Фрумкин А. Н. // Журнал физической химии. 1937. Т. 10. № 4. С. 568—574.
26. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел / под ред. Грина М. М. М.: Мир, 1972. С. 11—103.
27. Тоя Т., Ито Т., Иши Ш. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703—714.
28. Вигдорович В. И., Дьячкова Т. П., Пупкова О. Л. и др. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437—1445.
29. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Копылова Е. Ю. // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 7. С. 836—843.
30. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., АLEXИНА О. В. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 10. С. 1178—1184.
31. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Глотова Р. В. // Журнал прикладной химии. 1978. Т. 51. № 8. С. 1877—1878.
32. Krishtalik L. I. Hydrogen overvoltage and adsorption phenomena / Adv. Electrochem. and Electrochem. Engng (Ed. Delahay P). New York: Intersci. Publ., 1970. V. 7. P. 283—340.

Зарапина Ирина Вячеславовна — к.х.н., доцент кафедры «Химия», Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 532573, e-mail: irina-zarapina@mail.ru

Zarapina Irina V. — PhD (chemistry), senior lecturer of «Chemistry», department, Tambov State Technical University; tel.: (4752) 532573, e-mail: irina-zarapina@mail.ru