

УДК 541.138:541.18

ПРИНЦИПЫ И ПУТИ УПРАВЛЕНИЯ КИНЕТИКОЙ И МЕХАНИЗМОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. I. РЕАКЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ

© Д.В. Балыбин, В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, О.Ю. Кузина

Ключевые слова: железо; ионы водорода; вода; разряд; кинетика; замедленная стадия; пиридин; концентрация; латеральная диффузия.

Изучена кинетика реакции выделения водорода на железе в водных растворах HCl с постоянной ионной силой, равной 1, в присутствии пиридина. При введении в фоновые растворы 0,5 мМ C₅H₅N наблюдается смена замедленного разряда лимитирующей латеральной диффузией, которая остается скоростьюопределяющей и при последующем двукратном увеличении C_{пиридина}. С дальнейшим повышением C_{пиридина} до 5 мМ лимитирующей становится реакция рекомбинации, а наличие 10 мМ добавки вновь приводит к значениям кинетических параметров РВВ, соответствующим замедленному разряду. Скорость твердофазной диффузии через стальную мембрану (Ст3) не зависит от природы лимитирующей стадии РВВ.

При изучении электрохимических процессов перед исследователями первоначально стоит комплекс научных, а в дальнейшем и технологических задач. В частности, таковыми являются исследования кинетики реакций как функции многочисленных факторов среды – температуры, концентрации, ионной силы раствора, содержания и концентрации поверхностно-активных анионов и катионов, величины водородного показателя среды, материала электрода, его потенциала и т. д. Естественно, что любой из этих факторов по-своему оказывает влияние на кинетику процесса. Для изучения воздействия каждого из них необходимо фиксировать постоянными остальные.

Если происходит параллельное изменение двух воздействующих факторов, то ситуация существенно усложняется. При этом, в частности, возможны следующие варианты (используя в составе последней фразы сочетание «в частности», мы хотим подчеркнуть, что указанными ниже вариантами ситуация не исчерпывается):

- влияние оказывает только один из изучаемых факторов, воздействием второго и, следовательно, его изменением в определенных пределах можно пренебречь. Очевидно, что такая картина имеет место в том случае, если роль одного фактора неизмеримо существеннее, чем второго;

- влияние этих факторов соизмеримо и однонаправленно, например, приводит только к ускорению либо замедлению скорости процесса, и одновременно аддитивно, т. е. отсутствует увеличивающее или снижающее влияние присутствия одного из них на воздействие другого;

- влияние рассматриваемых факторов соизмеримо, но разнонаправленно и вновь аддитивно;

- имеет место взаимовлияние факторов, которое может носить антагонистический либо синергетический характер. Причем нельзя исключить и варианта, при котором в условиях взаимовлияния эффективность

одного фактора ослабевает, второго – растет. Совершенно очевидно, что одновременное влияние трех, четырех и более факторов многократно усложняет картину.

Вместе с тем пока нами рассматривалась лишь ситуация, обусловленная изменением кинетики процесса. Положение существенно усложняется, если изучаемые факторы меняют и его механизм. В таком случае возможны, по крайней мере, следующие варианты:

- природа исходных веществ и продуктов реакции неизменна;

- природа исходных участников процесса меняется, продуктов – остается прежней и наоборот.

Кроме того, с учетом, как правило, стадийного механизма химических процессов изменение тех или иных факторов ведет к смене:

- природы одной из протекающих последовательных стадий;

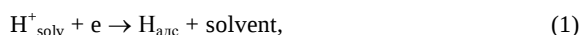
- природы лимитирующей стадии или ее отсутствия (соизмеримости скоростей всех последовательных реакций).

Конечно, рассмотренные факторы не исчерпывают всего их многообразия. В силу этого исследование кинетики и механизма процессов, как правило, проводится при вполне определенных условиях, изменение которых может существенно сказываться на наблюдаемых закономерностях.

Попытаемся связать вышесказанное с конкретной реакцией, достаточно хорошо изученной и, несомненно, весьма важной в теоретическом и прикладном отношении. Именно такой является реакция выделения водорода. На ее базе, по существу, разработаны закономерности электрохимической кинетики, не вызывает сомнений и прикладная ценность ее применительно к процессам водородной энергетики, проблемам коррозии металлов, электролиза водных и неводных растворов. В качестве доказательства сказанного можно, помимо [1–12], привести и многие десятки других работ,

но это нецелесообразно, т. к. не несет дополнительной информации.

Вместе с тем у исследователей нет единства взглядов на кинетику и механизм этой реакции [12]. Чтобы детализировать ситуацию, отметим, что, согласно вполне устоявшимся представлениям, в кислых средах за стадией разряда:



где solvent – молекула растворителя, последующее удаление $\text{H}_{\text{адс}}$ может протекать по реакциям электрохимической рекомбинации Гейровского:



или химической рекомбинации Тафеля:



К этому добавим, что адсорбированный водород способен абсорбировать материал электрода

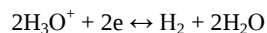


а скорость процесса (3), помимо собственных кинетических особенностей, может контролироваться латеральной диффузией.

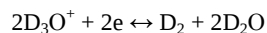
Кинетика процесса (4), в первом приближении, должна существенно зависеть от поверхностной концентрации $\text{H}_{\text{адс}}$. Если это так, то переход от замедленного разряда (1) к замедленной рекомбинации (3), обусловливающий многократное возрастание степени заполнения поверхности водородом θ , должен вызывать и соответствующее увеличение потока твердофазной диффузии водорода через мембрану. Однако, согласно [13–15], на железе переход от замедленного разряда к лимитирующей реакции (3) практически не отражается на кинетических закономерностях твердофазной диффузии. Интерпретация этого явления предложена в [13–16]. Вместе с тем на наличие последовательности стадий (1), (2) (механизм Фольмера–Гейровского) или (1), (3) (механизм Фольмера–Тафеля) на железном катоде в литературе нет единства взглядов [12], как нет его на природу замедленной стадии. Приведем лишь некоторые данные, характерные для железа. Так, согласно [17], в сернокислых средах на железе зонной плавки реализуется механизм: замедленный разряд – электрохимическая десорбция. Согласно [18–20], в кислых средах всегда замедлен разряд, а за ним следует химическая рекомбинация при малых перенапряжениях и электрохимическая десорбция – при высоких. По [21], в качестве наиболее вероятного пути РВВ на железном катоде является замедленный разряд с последующей быстрой стадией (2).

В соответствии с представлениями, развиваемыми в [22, 23], данные поляризационных измерений вообще не позволяют определить, какая из реакций переноса заряда – (1) или (2) – является лимитирующей: наблюдаемые величины тафелевского наклона B_k и $d\eta/dpH$ согласуются с тремя механизмами: замедленный разряд – реакция (2) ($1 - \theta \approx 1$); разряд – замедленный сток $\text{H}_{\text{адс}}$ по (2) ($\theta \approx 1$) и замедленная реакция Фольмера – быстрая стадия (3) ($1 - \theta \approx 1$), где η – перенапря-

жение водорода. Согласно [24], соотношение токов обмена суммарных реакций

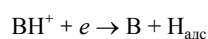


и

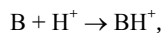


на Fe в кислых хлоридных средах равно 3,6, что согласуется с механизмом: «замедленный разряд – химическая рекомбинация». Подобные взаимоисключающие представления о кинетике и механизме РВВ наблюдаются на железе и других металлах достаточно широко, частично они обобщены в [12]. С новыми данными подобного рода можно познакомиться в [25]. Различная интерпретация закономерностей протекания РВВ ни в коей мере не обусловлена недостатками эксперимента. Она связана с различным действием указанных выше многочисленных и многих других даже, казалось бы, близких по природе факторов. Такая картина крайне интересна, т. к. имеет целый ряд дополнительных составляющих. Например, целенаправленное изменение природы замедленной стадии позволяет изучать кинетические особенности процесса в условиях замедленного разряда и последующей химической или электрохимической рекомбинации. Либо, напротив, рассматривать кинетические особенности РВВ в условиях замедленной второй стадии. В [25] показано, что возможно целенаправленно создавать условия, когда замедленной является латеральная диффузия или разряд доноров протонов на уже сформированном монослое $\text{H}_{\text{адс}}$. Такой подход порождает системные возможности для изучения особенностей протекания РВВ и, по существу, вдыхает вторую жизнь в исследование этого процесса. В принципе, он, видимо, возможен и для других многостадийных реакций.

Рассматривая некоторые другие особенности протекания РВВ, отметим, что в большинстве случаев при проведении исследований водород выделялся в результате разряда свободных ионов водорода (гидратированных протонов) либо из молекул воды. Даже используя слабокислые буферные растворы, авторы принимали, что $\text{H}_{\text{адс}}$ – продукт разряда ионов водорода, образующихся при диссоциации молекулярных или анионных форм кислот [26], а РВВ можно использовать и для определения констант диссоциации слабых кислот [27]. Но атомы водорода как потенциальные доноры протона присутствуют и в многочисленных других молекулах растворимых в воде веществ, каковыми являются, например, молекулярные формы слабых кислот и их кислых солей. В отсутствие ионов водорода все остальные вещества, как доноры водорода, конкурируют между собой, включая и те, которые потенциально могут диссоциировать, но для них этот процесс существенно затруднен [28–31]. В тех случаях, когда адсорбируется катионная кислота, которая может отщеплять ион водорода (частица состава BH^+ , где В – молекула слабого основания), появляется возможность разряда ионов водорода по реакции:



и далее



что может привести к снижению перенапряжения водорода, если вклад подобного параллельного к (1) процесса достаточно велик. Этим, вероятно, объясняется ускорение катодного выделения водорода, которое имеет место в присутствии ряда органических соединений. Донорами протонов могут служить и ионы NH_4^+ [3].

Многочисленные исследования в области ингибирования РВВ проведены, прежде всего, на металлах группы железа и их сплавах в связи с проблемой защиты от коррозии [32–37]. Адсорбция ингибитора может заметно влиять на кинетику выделения водорода при коррозии металлов с водородной деполяризацией [38]. Известны многочисленные случаи, когда ингибирование агрессивной среды приводит к изменению природы перенапряжения. Характерно влияние ингибиторов и на различные стадии РВВ, что обусловлено, в частности, особенностями их молекулярного строения.

Многие ингибиторы кислотной коррозии железа, взятые в малых концентрациях, ведут себя как стимуляторы реакции выделения водорода [39]. Особый интерес представляет оценка влияния подобных веществ на наводороживание металлов. Авторы [41, 42] изучали влияние на кинетику РВВ роданида калия, известного стимулятора этого процесса. В этиленгликоле на железе адсорбируется преимущественно молекулярная форма кислоты. Однако можно предположить, что за счет теплоты адсорбции диссоциация $HCNS$ в ДЭС вновь существенно возрастет и тогда функцию ПАВ выполняет роданид – ион CNS^- . В условно-безводных этиленгликолевых растворах в результате введения 1 мМ CNS^- перенапряжение водорода повышается. Последующий десятикратный рост C_{CNS^-} не изменяет η , т. е. величина $d\eta/d\lg C_{CNS^-}$ равна нулю. В присутствии 2 мас. % воды в $C_2H_4(OH)_2$ 1 мМ роданид ионов так же повышает η ($i_K = \text{const}$). Последующее увеличение C_{CNS^-} в пять раз, напротив, его несколько снижает, однако абсолютная величина перенапряжения водорода по-прежнему остается выше, чем в отсутствии $KCNS$. Таким образом, в изученных средах характер влияния концентрации роданид-иона на η зависит и от состава растворителя, и от интервала C_{H^+} . Но во всех исследуемых системах общим остается преимущественное повышение η в присутствии анионов CNS^- . В [42, 43] рассмотрено влияние гидроарсената натрия Na_2HASO_4 на кинетику РВВ. Показано, что в водных и этиленгликолевых средах мышьяксодержащие частицы повышают перенапряжение разряда ионов водорода и обуславливают переход от замедленного разряда к лимитирующей химической рекомбинации. Закономерности реакции выделения водорода на железе в присутствии тиомочевины $(NH_2)_2CS$ изучены в работах [44, 45]. Наличие тиомочевины в условно-безводных этиленгликолевых растворах снижает η , но не меняет природу лимитирующей стадии. Наличие 2 и 10 мас. % H_2O в этиленгликоле способствует повышению тиомочевинной перенапряжения водорода.

Также в серии работ [25, 46–52] показано, что, меняя состав смешанного растворителя и концентрацию гуанидина и его производных, можно управлять природой замедленной стадии. Важно показать, что подобная картина наблюдается достаточно широко при введении в раствор электролита поверхностно-актив-

ных веществ самой различной природы, а не является прерогативой определенного класса химических соединений.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение влияния пиридина и его протонированной формы – иона пиридиния на кинетику и природу катодного выделения водорода на железе в кислых водных растворах. Одновременно это позволило рассмотреть на более широком материале и связь природы замедленной стадии РВВ, протекающей на входной стороне мембраны, с кинетикой твердофазной диффузии водорода через металлическую мембрану.

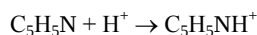
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проведены при комнатной температуре в водородной атмосфере на железе «армко» (с химическим составом, мас. %: С – 0,02; Мп – 0,035; Cr – 0,14; S – 0,02; P – 0,025) в водных (бидистиллят) средах с комплексным электролитом состава x М HCl + $(1 - x)$ М $LiCl$. Такой подход позволяет использовать в системе поверхностно-неактивный катион Li^+ наряду с $C_{Cl^-} = \text{const}$ и постоянной ионной силой, когда коэффициент активности f зависимости $a = f \cdot C$ в первом приближении можно считать неизменным. Исходный растворитель насыщали хлористым водородом, получаемым взаимодействием $NaCl$ с раствором H_2SO_4 и последующим доведением до заданной концентрации HCl . Хлористый литий квалификации «х. ч.» предварительно сушили при 107 ± 5 °С и затем растворяли в рабочем растворе в требуемом количестве. Использовали пиридин квалификации «ч. д. а.». Кинетику РВВ исследовали при комнатной температуре на железе армко в условиях потенциодинамической поляризации (скорость развертки – 0,66 мВ/с, потенциостат Solartron 1255), водородная атмосфера, потенциалы пересчитаны по стандартной водородной шкале. Измерения проводили в двух экспериментальных сериях: относительно равновесного водородного электрода в том же рабочем растворе (что позволяло непосредственно оценивать связь кинетики процесса с перенапряжением водорода) и водного насыщенного хлоридсеребряного электрода.

Железный электрод армировали в оправку из эпоксидной смолы с отвердителем полиэтиленполиамином. Рабочую поверхность (1 см²) полировали наждачной бумагой разных номеров, обезжиривали ацетоном, промывали рабочим растворителем и сушили фильтровальной бумагой. Использована трехэлектродная электрохимическая ячейка из стекла «Пирекс» с неподвижным рабочим электродом и разделенными шлифом анодным и катодным пространствами. Диффузию водорода через вертикально расположенную стальную мембрану (Ст3) состава, мас. %: Fe – 98,36; С – 0,2; Мп – 0,5; Si – 0,15; P – 0,4; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2; площадью 3,63 см² и толщиной 300 мкм исследовали по методике, приведенной в [33–40], в двухкамерной ячейке типа ячейки Деванатхана, выполненной из стекла «Пирекс», в отсутствие принудительной деаэрации при потенциале коррозии ее входной стороны. Продолжительность эксперимента – 2 ч. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили по методике малых выборок [53] с доверительной вероятностью 0,95 и коэффициентом Стьюдента 2,447.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние пиридина и возможных продуктов его взаимодействия со средой на кинетику РВВ и закономерности твердофазной диффузии водорода во многом определяется как непосредственно свойствами C_5H_5N , так и самой системы в целом. В данной работе из всего возможного комплекса свойств этого соединения выделяли его основность, определяющую способность протонироваться с образованием ионов пиридиния и специфическую возможность адсорбироваться на железе и углеродистой стали. Последнее обусловлено, прежде всего, тем, что в молекуле пиридина присутствуют π -связи, и атом азота способен выступать в качестве донора электронной пары. Помимо этого в силу основных свойств пиридина возможно наличие в кислой среде одновременно молекулярной и катионной форм ($C_5H_5NH^+$). Молекулярная форма и катионы пиридиния сосуществуют в растворе в том случае, если при протекании реакции



$$C_{H^+} < C_{\text{пиридина}} [7].$$

Катионы $C_5H_5NH^+$ могут способствовать появлению параллельного катодного процесса разряда, изменяя кинетические характеристики собственно РВВ за счет сольватных форм протона (H_3O^+ , $C_5H_5NH^+$) и затрудняя тем самым теоретический анализ процесса. Вместе с тем адсорбционная способность пиридина и продуктов его протонирования может сказаться на результатах соадсорбции ад – атомов водорода, на конкуренции за адсорбционные центры. Ион $C_5H_5NH^+$ следует рассматривать как слабую кислоту, которая способна частично ионизироваться в водном растворе, давая ионы водорода и молекулы пиридина, что передается зависимостью:

$$K_a = [C_5H_5N] \cdot [H^+] / [C_5H_5NH^+].$$

В водных растворах pK_a пиридина (20 °C) равна 5,23 [54] и действительна обратная зависимость:

$$1/K_a = [C_5H_5NH^+] / [C_5H_5N] \cdot [H^+],$$

откуда

$$[C_5H_5NH^+] / [C_5H_5N] = 1,7 \cdot 10^5 \cdot [H^+].$$

Таким образом, в присутствии C_{H^+} в пределах $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л отношение концентрации ионов пиридиния к непротонированной форме пиридина составляет $1,7 \cdot 10^5 - 1,7 \cdot 10^3$. Следовательно, в подобных средах молекулярная форма C_5H_5N практически отсутствует.

В фоновых водных средах на железе замедлена стадия разряда (рис. 1). Для выяснения влияния содержания пиридина на кинетику РВВ при различных фиксированных C_{HCl} (0,05; 0,10; 0,50 и 0,99 моль/л) он вводился в рабочие растворы в количестве 0,5–10,0 ммоль/л.

При наличии 0,5 мМ C_5H_5N (рис. 2) величины $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_E$ и $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_\eta$ становятся

равными соответственно 0,75 и 0,25 (табл. 1), что соответствует замедленной латеральной диффузии, теоретические закономерности кинетики которой детально рассмотрены в [55] и экспериментально наблюдались в [56].

Возможность подобной замедленной стадии применительно к РВВ на железе впервые был постулирована в работах авторов данной статьи [25, 46, 47]. Ранее в электрохимической литературе она вообще не рассматривалась, хотя на возможность $\Theta \rightarrow 1$ указывалось неоднократно [1, 3]. Естественно, что в этих условиях, когда мала доля свободных активных центров, способных сорбировать атомарный водород, существенно затруднена его двумерная миграция по поверхности, что тормозит стадию (3). Дело в том, что химическая рекомбинация возможна лишь в том случае, если в процессе латеральной диффузии атомы водорода могут встречаться друг с другом.

Видимо, при определенной величине Θ этот процесс будет существенно затруднен и может стать лимитирующим.

Как указывалось ранее, помимо двумерной поверхностной диффузии параллельно на металлах, активно абсорбирующих водород, имеет место объемная диффузия в твердую фазу. Этот процесс способствует освобождению активных центров, адсорбирующих атомы водорода. Таким образом, рост интенсивности объемной твердофазной диффузии способствует ее латеральной разновидности. Следовательно, лимитирующая поверхностная диффузия вероятна в том случае, когда ее твердофазный аналог достаточно затруднен.

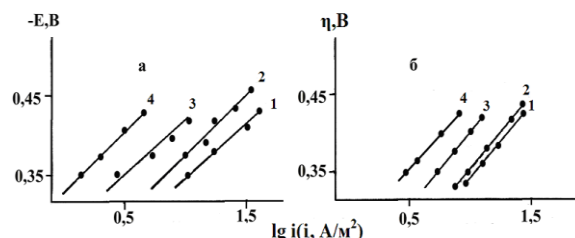


Рис. 1. Влияние концентрации ионов водорода, потенциала электрода (а) и перенапряжения (б) водорода на кинетику реакции выделения водорода на железе в фоновых водных растворах с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl. Величина x , моль/л: 1 – 0,99; 2 – 0,50; 3 – 0,10; 4 – 0,05

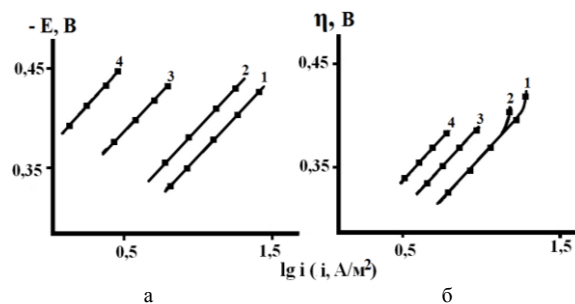


Рис. 2. Влияние концентрации ионов водорода, потенциала электрода (а) и перенапряжения (б) водорода на кинетику реакции выделения водорода на железе в фоновых растворах с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl, содержащих 0,5 мМ C_5H_5N . Величина x , моль/л: 1 – 0,99; 2 – 0,50; 3 – 0,10; 4 – 0,05

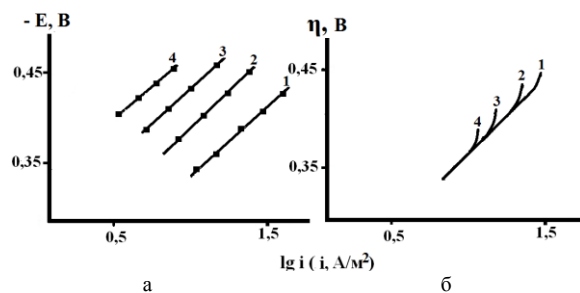


Рис. 3. Влияние концентрации ионов водорода, потенциала электрода (а) и перенапряжения (б) водорода на кинетику реакции выделения водорода на железе в фоновых растворах с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl, содержащих 5 мМ C_5H_5N . Величина x , моль/л: 1 – 0,99; 2 – 0,50; 3 – 0,10; 4 – 0,05

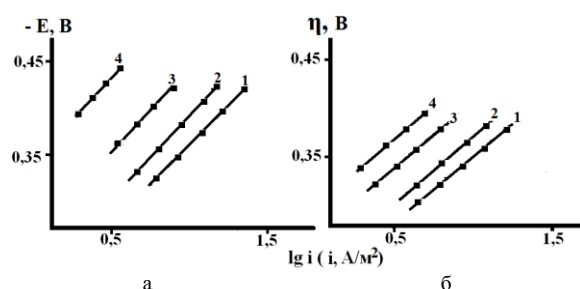


Рис. 4. Влияние концентрации ионов водорода, потенциала электрода (а) и перенапряжения (б) водорода на кинетику реакции выделения водорода на железе в фоновых растворах с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl, содержащих 10 мМ C_5H_5N . Величина x , моль/л: 1 – 0,99; 2 – 0,50; 3 – 0,10; 4 – 0,05

Общим для этих диффузионных процессов является тот факт, что они протекают в результате перехода атомов водорода с общих активных центров и ведут в конечном счете к образованию одних и тех же продуктов реакции (H_2). Но молекулярный водород с поляризуемой активной поверхности железа выделяется в газовую фазу до участия в твердофазной диффузии, в то время как адсорбированный водород рекомбинирует в дефектах кристаллической решетки металла или других нарушениях либо после выхода на диффузионную сторону. И в том, и в другом случае эта сторона формально является внешней. Только в одних случаях она находится за пределами мембраны, а в других – внутри ее.

Следует отметить, что рост скорости любого маршрута, способствующего удалению водорода в газовую фазу, может как стимулировать, так и тормозить твердофазную диффузию. И наоборот, повышение вклада объемной твердофазной диффузии в суммарный сток $H_{адс}$ затрудняет протекание стадий (2) и (3). Таким образом, налицо взаимовлияние рассматриваемых диффузионных процессов, что, несомненно, сказывается и на природе замедленной стадии РВВ в целом.

Продолжая рассматривать влияние $C_{\text{пиридина}}$ на природу замедленной стадии, отметим, что увеличение концентрации C_5H_5N до 1 мМ существенно не влияет на кинетические параметры РВВ, лимитирует по-прежнему латеральная диффузия атомарного адсорбированного водорода на поверхности металла. В присутствии 5 мМ добавки кинетические параметры соответствуют замедленной реакции Тафеля (табл. 1, рис. 3).

В случае максимально изученной концентрации (10 мМ) добавки кинетические параметры вновь, как и в фоновых растворах, соответствуют замедленной реакции разряда (табл. 1, рис. 4).

В целом, в водных растворах по мере введения и возрастания концентрации пиридина наблюдается переход от одной замедленной стадии к другой согласно ряду: замедленный разряд → замедленная латеральная диффузия → замедленная рекомбинация → замедленный разряд. Отличие этого ряда замечалось в том, что ранее [25] наблюдалась последовательность, в которой замедленная химическая рекомбинация $H_{адс}$ и их замедленная латеральная диффузия меняются местами.

В знаменателе табл. 1 приведены значения кинетических параметров, требуемые теорией электродных процессов для реакции выделения водорода. Величина $dE/d\lg i$, равная 0,030 В и соответствующая соотношению $b_k = 2,303 RT/2F$, практически никогда не выполняется. Согласно [1], в области энергетической неоднородности поверхности и линейной зависимости энергии адсорбции от Θ , как правило, выполняется зависимость:

$$\eta = \text{const} + (RT/2\beta F) \ln i_k$$

с $\beta < 1$. Звездочкой в знаменателе указано, что теоретическая величина неизвестна.

В работах [55, 57] проведен теоретический анализ кинетики РВВ, результаты которого использованы нами для дальнейшего анализа. Авторы постулировали следующие условия протекания РВВ:

Таблица 1

Кинетические параметры РВВ на железе в растворах системы $H_2O - HCl - C_5H_5N$ с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl в присутствии пиридина (пояснения в тексте)

$C_{\text{пиридина}}$, мМ	$-\frac{dE}{d \lg i_k}$, В	$-\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}$, В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}} \right)_E$	$\frac{d\eta}{d \lg i_k}$, В	$\frac{d\eta}{d \lg C_{H^+}}$, В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}} \right)_\eta$
0	0,115/0,116	0,115/0,116	0,90/1,0	0,115/0,116	0,060/0,058	0,50
0,5	0,125/0,140	0,078/—*	0,75	0,125/0,079	0,040/—*	0,25
1,0	0,130/0,140	0,080/—*	0,75	0,130/0,079	0,030/—*	0,25
5,0	0,120/0,036*	0,060/0,058	0,55	0,120	0	0
10,0	0,125/0,116	0,120/0,116	0,90	0,125	0,060/0,058	0,50

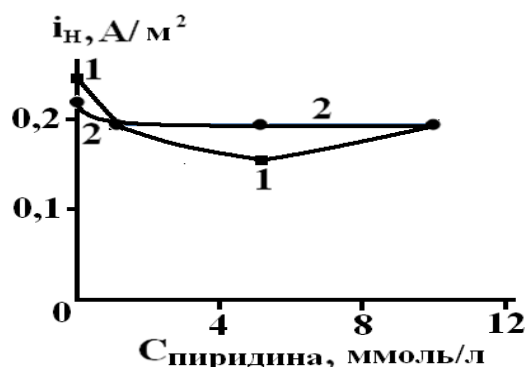


Рис. 5. Влияние пиридина на поток твердофазной диффузии водорода через стальную мембрану из растворов системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. 1 – 0,99 М $\text{HCl} + 0,01$ М LiCl ; 2 – 0,05 М $\text{HCl} + 0,95$ М LiCl . Атмосфера – воздух

- на металлических системах реализуется один из маршрутов (1), (2) или (1), (3);
- в составе электролита отсутствуют поверхностно-активные составляющие;
- не рассматривается природа центров адсорбции атомов водорода;
- использована общая феноменологическая заместительная изотерма Конуэя–Гилеади;
- ад – атомы, образующиеся по реакции (1) на активных центрах типа «а», способны латерально диффундировать к центрам «а*», на которых протекают реакции (2) или (3);

- образующаяся молекула $\text{H}_{\text{адс}}$ быстро десорбируется или встраивается в 3D зародыш газового пузыря.

Согласно [55, 57], при сделанных допущениях в условиях замедленной латеральной диффузии должны наблюдаться кинетические параметры $d\eta/d\lg i_k$ и $\partial \lg i_k / \partial \lg C_{\text{H}^+}$, равные, соответственно, 0,079 В и 0,25. Значение $(\partial \lg i_k / \partial \lg C_{\text{H}^+})_{\eta}$ составляет 0,75. Величина $d\eta/d\lg C_{\text{H}^+}$ авторами не оценивалась.

Можно было ожидать и принципиальных изменений кинетики твердофазной диффузии через стальную мембрану в условиях различной природы замедленной стадии. В частности, наличие изломов или перегибов на соответствующих кривых в координатах $i_{\text{H}}, C_{\text{пиридина}}$, где i_{H} – поток твердофазной диффузии. Однако оказалось, что скорость диффузии водорода через мембрану i_{H} практически не зависит от этого фактора (рис. 5).

Таким образом, смена контролирующей стадии РВВ по мере возрастания степени заполнения активных центров поверхности металла частицами адсорбата является достаточно распространенным явлением. При этом частицы различной природы: $\text{H}_{\text{адс}}$, молекулы растворителя и вводимых поверхностно-активных веществ либо продуктов их превращения, – должны быть способны адсорбироваться на единых АЦ поверхности, в связи с чем

$$\theta_{\Sigma} = \theta_{\text{адс}} + \theta_{\text{солв}} + \theta_{\text{ПАВ}},$$

где θ_i – соответственно, степень заполнения поверхности адсорбированными атомами водорода, молекулами растворителя и частицами вводимого вещества (пири-

дин) или продуктов его взаимодействия (в данном случае – $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$).

Одновременно активные центры поверхности железа энергетически неоднородны, что обуславливает различие в кажущейся энергии активации $E_{\text{A}, i}$ частиц адсорбата. При некоторой величине θ_{Σ} замедленной является стадия разряда, однако, когда θ_{Σ} приближается к 1, существенно снижается доля свободных активных центров, по которым диффундируют $\text{H}_{\text{адс}}$, что необходимо для протекания стадии электрохимической десорбции, $E_{\text{A}, \text{диф.}}$ резко возрастает и реализуется неравенство $E_{\text{A}, \text{диф.}} > E_{\text{A}, \text{ЭД}}$ (диф. – латеральная диффузия, ЭД – электрохимическая десорбция). В таких условиях латеральная диффузия $\text{H}_{\text{адс}}$ становится лимитирующей. Дальнейший переход вновь к замедленному разряду может быть объяснен посредством протекания разряда на $\text{H}_{\text{адс}}$ первого монослоя.

Возможность образования второго и последующих слоев на основе полученных результатов оценить достаточно сложно. Для этого необходимо исследовать более широкий концентрационный интервал $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и использовать, по крайней мере, метод импедансной спектроскопии. Ранее на такую возможность указано в работах [58, 59], где отмечается, что большая энергия адсорбции водорода на вольфраме ведет к настолько прочной связи $\text{H}_{\text{адс}}$ первого монослоя с подложкой, что такие атомы практически не участвуют в электродной реакции. Авторы [60] также отмечали, что перенапряжение для водорода на платине определяется скоростью двух параллельных реакций: разрядом ионов водорода на свободных участках поверхности и восстановлением их же на адсорбированных атомах водорода с образованием H_2 .

Согласно [61], при монослойном максимальном покрытии платины водородом, один из двух типов адсорбционных центров заполнен только наполовину. По [47], химический потенциал водорода весьма высок и вполне достаточен для заметной адсорбции атомарного водорода во втором монослое. Более подробно этот вопрос рассмотрен в [62].

Развивая представления, сформулированные в [59–61], можно предположить следующее. При наличии на поверхности металла нескольких групп активных центров, каждая из которых характеризуется своим интервалом энергий адсорбции атомов H , монослойное заполнение одной такой группы АЦ может обусловить появление на ней $\text{H}_{\text{адс}}$ во втором слое без полного заполнения активных центров других групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 319 с.
2. Фрумкин А.Н. Избранные труды: электродные процессы. М.: Наука, 1967. 334 с.
3. Фрумкин А.Н. Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1988. 240 с.
4. Кристаллик Л.И. Экспериментальное исследование элементарного акта электронных реакций // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1977. Т. 12. С. 5-55.
5. Кузнецов В.А. Графическое представление процесса выделения водорода на железе в широком спектре частот // Электрохимия. 1983. Т. 21. № 19. С. 1107-1110.
6. Eno M. The coupled-control of electrode processes. Experimental evidences and interpretations // I. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ. 1979. V. 27. № 2. P. 63-77.
7. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
8. Багоцкий А.И. Восстановительные и окислительные свойства диффундирующего атомарного водорода на поверхности полири-

- зованного электрода в щелочных растворах // Докл. АН СССР. 1956. Т. 110. № 3. С. 397-400.
9. Hurlen T. Electrochemical behaviour of iron // Acta chem. Scand. 1960. V. 14. № 7. P. 1533-1554.
10. Enyo M. Hydrogen Electrode Reaction on Electrocatalytically Active Metals // Comprehensive Treatise of Electrochemistry / ed. by B.E. Conway, J.O.M. Bockris, E. Yeager, E.S.U.M. Khan, R.E. White. N. Y.: Plenum Press, 1983. V. 7. P. 241.
11. Trasatti S. // Adv. in Electrochem. and Electrochem. / ed. by H. Gerischer, C.W. Tobias. N. Y.: Interscl. Publ., 1992. V. 2. P. 594.
12. Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.
13. Вигдорovich В.И., Матвеева М.В. Диффузия водорода через стальную мембрану из растворов системы $C_2H_5OH - H_2O - HCl$: эффект катодной и анодной поляризации // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 12. С. 1480-1488.
14. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Зарапина И.В., Матвеева М.В. Влияние катодной поляризации стальной мембраны и кислотности спиртовых растворов HCl на соотношение скорости реакции выделения водорода и его твердофазной диффузии // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 7. С. 843-850.
15. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Zarapina I.V. Hydrogen diffusion through a steel membrane in the acidic water – ethylene glycol solution polarization // J. Electroanal. Chem. 2009. V. 636. № 1–2. P. 24-29.
16. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е. Электрохимическое и коррозионное поведение металлов в кислых спиртовых и водно-спиртовых средах. М.: Радиотехника, 2009. 328 с.
17. Ковба Л.Д., Багоцкая И.А. Поведение атомарного водорода на поверхности чистого железа // Журнал физической химии. 1964. Т. 38. № 1. С. 217-219.
18. Bockris J.O.M., McBrean J., Nanis L. The hydrogen evolution kinetics and hydrogen entry in α -iron // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112. № 10. P. 1025-1031.
19. Dafft E.G., Bohnenkamp K., Engell H.J. Investigations of the hydrogen evolution kinetics and hydrogen absorption by iron electrodes during cathodic polarization // Corros. Sci. 1979. V. 19. № 9. P. 591-612.
20. Devanathan M.A.V., Stashurski Z. The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. № 5. P. 619-623.
21. Krishalik L.I. Hydrogen overvoltage and adsorption phenomena // Adv. Electrochem. and Electrochem. / ed. by P. Delahay. N. Y.: Intersci. Publ., 1970. V. 7. P. 283-340.
22. Kelly E.J. The active iron electrode // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112. № 2. P. 124-131.
23. Lorenz W.J., Yamaoka H., Fisher H. Zum elektrochemischen Verhalten des Eisens in salzsaurer Lösungen // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1963. B. 67. № 9/10. S. 932-943.
24. Bockris J.O.M., Koch D.F.A. Comparative rates of the electrolyte evolution of hydrogen and deuterium on iron, tungsten and platinum // J. Chem. Phys. 1961. V. 65. № 1. P. 614-628.
25. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V., Kichigin V.I. Influence of o-fluorophenylbiguanidine on the kinetics of hydrogen evolution reaction on iron, the nature of rate-determining step and hydrogen diffusion through a steel membrane // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2013. V. 689. № 1. P. 117-123.
26. Vielstich W., Jahn D. // Z. Elektrochem. 1960. B. 64. S. 43.
27. Delahay P., Vielstich W. Kinetics of the dissociation of weak acids and bases-application of polarography and voltammetry of constant current // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 19. P. 4955-4958.
28. Маринович В., Дестич А.Р. Катодное выделение водорода из растворов уксусной кислоты // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 10. С. 1155-1160.
29. Marinovic V., Despic A.R. Hydrogen Evolution from Solutions of EDTA // Russ. J. Electrochem. 1997. V. 33. № 9. P. 965-970.
30. Marinovic V., Despic A.R. Hydrogen evolution from solutions of citric acids 1 // J. Electroanal. Chem. 1997. V. 431. № 1. P. 127-132.
31. Marinovic V., Despic A.R. Phosphoric acid as a source of hydrogen in cathodic hydrogen evolution // J. Serb. Chem. Soc. 1998. V. 63. № 7. P. 545-553.
32. Marinovic V., Despic A.R. Phosphoric acid as a source of hydrogen in cathodic hydrogen evolution on silver // Electrochim. Acta. 1999. V. 44. № 23. P. 4073-4077.
33. Кичигин В.И., Шадрин О.А., Шерстобитова И.Н. Влияние адсорбированных алифатических спиртов на кинетику разряда ионов водорода на железном электроде. М., 1982. Деп. в ВИНТИ. 12.03.82. № 1057-82.
34. Афанасьев Б.Н. Кинетика электрохимических реакций в присутствии поверхностно-активных веществ. Сообщение I. Роль стадии проникновения иона деполаризатора в поверхностный слой в электрохимической кинетике. М., 1983. Деп. в ВИНТИ. № 4434-83.
35. Eldakar N., Nobe K. Effect of tolyl triazole on iron corrosion and the hydrogen evolution reaction in H_2SO_4 // Corrosion (USA). 1976. V. 32. № 6. P. 238-242.
36. Abou-Romia M.M., Hefny M.M. Electrochemical behavior of iron in H_2SO_4 containing thiophene // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 136. № 2. P. 339-344.
37. Aramaki K. Inhibition effect of olefinic amines on cathodic process of iron in acid-solution // Denki kagaku. 1975. V. 44. № 12. P. 771-777.
38. Григорьев В.П., Экилик В.В. // Защита металлов. 1968. Т. 4. № 5. С. 582-584.
39. Подобаев Н.И., Столяров А.А. О причинах снижения перенапряжения водорода на железе при адсорбции малых количеств ПАВ // Защита металлов. 1971. Т. 7. № 5. С. 78-79.
40. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. Влияние катодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 5. С. 514-520.
41. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. Влияние природы растворителя на диффузию водорода через стальную мембрану в условиях катодной поляризации // Химия и химическая технология. 2001. Т. 44. № 2. С. 80-86.
42. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Копылова Е.Ю. Влияние дигидроарсената натрия на кинетику восстановления ионов водорода на железе и диффузию водорода через стальную мембрану из водных и этиленгликолевых растворов HCl // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 7. С. 832-839.
43. Вигдорovich В.И., Копылова Е.Ю. Влияние катодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl, содержащих As(V) // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 180-184.
44. Вигдорovich В.И., Алехина О.В. Влияние воды и тиомочевины на кинетику выделения водорода и его диффузию через стальную мембрану из растворов системы $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - HCl$ // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 12. С. 8-13.
45. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Алехина О.В., Дьячкова Т.П. Влияние тиомочевины на кинетику ПВВ на железе и диффузию водорода через стальную мембрану из растворов системы $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - HCl$ // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 10. С. 1177-1183.
46. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Бальбин Д.В. Кинетика реакции выделения водорода на железе и его диффузия через мембрану из этиленгликолевых растворов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 103-108.
47. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V. Influence of guanidine on kinetics of hydrogen evolution reaction on iron and its diffusion through steel membrane in acidic chloride media // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2011. V. 653. № 1. P. 1-6.
48. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Бальбин Д.В., Крыльский Д.В., Яковлева В.А. Влияние гуанидина на выделение и диффузию водорода // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2010. Т. 16. № 1. С. 94-107.
49. Бальбин Д.В., Кузина О.Ю., Цыганкова Л.Е., Вигдорovich В.И. Квантово-механический расчет дробных зарядов на атомах в молекуле гуанидина и его производных // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2012. Т. 17. Вып. 4. С. 1143-1146.
50. Цыганкова Л.Е., Бальбин Д.В., Орлова А.М. Исследование кинетики реакции выделения водорода на железе и его проникновения в металл в этиленгликолевых растворах HCl // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2010. Т. 15. Вып. 1. С. 125-129.
51. Цыганкова Л.Е., Бальбин Д.В., Романцова С.В. Влияние природы растворителя и добавок фенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе в кислых средах // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2011. Т. 16. Вып. 3. С. 843-850.
52. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Бальбин Д.В., Кузина О.Ю., Крыльский Д.В. Влияние о-фторфенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в водных растворах HCl // Научные технологии. 2012. Т. 12. № 11. С. 52-58.
53. Физико-химические методы анализа / под ред. В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского. Л.: Химия, 1971. 424 с.
54. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. Москва; Ленинград: Химия, 1964. 179 с.
55. Введенский А.В., Гуторов И.А., Морозова Н.Б. Кинетика катодного выделения водорода на переходных металлах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 288-300.
56. Бальбин Д.В. Влияние гуанидина и фенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию че-

- рез стальную мембрану в этиленгликолевых растворах HCl: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тамбов, 2011. 20 с.
57. Введенский А.В. Кинетика реакции выделения водорода на ряде металлов IB и VIIIB подгрупп периодической системы // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 23-29.
 58. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979.
 59. Кришталик Л.И., Кузьменко Б.Б. Об адсорбции водорода на вольфраме в растворе щелочи // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 5. С. 664-666.
 60. Фрумкин А.Н., Долин П.И., Эршлер Б.В. Сравнение скоростей разряда H^+ -ионов со скоростью суммарного процесса выделения водорода на рт // Журнал физической химии. 1940. Т. 14. № 7. С. 907-915.
 61. Гохштейн А.Я. Обмен между двумя видами адсорбированного водорода // Электрохимия. 1971. Т. 7. № 4. С. 594.
 62. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е. Различные формы атомарного водорода на поверхности и в объеме металла и их роль в реакции выделения водорода и наводороживания металлической фазы в растворах электролитов // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 12. С. 3-10.

Поступила в редакцию 4 апреля 2013 г.

Balybin D.V., Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Kuzina O.Y. PRINCIPLES AND DIRECTIONS OF MANAGE BY KINETICS AND MECHANISM OF ELECTROCHEMICAL PROCESS. I. HYDROGEN EVOLUTION REACTION ON IRON

Kinetics of hydrogen evolution reaction (HER) on iron has been studied in aqueous HCl solutions with constant ionic strength, equal to 1 in pyridine presence. Insertion of 0,5 mM C_5H_5N into background solution induces change of slow discharge by limiting surface diffusion which remains the rate-determining step (rds) at subsequent twofold increase of $C_{pyridine}$. With further increase of $C_{pyridine}$ up to 5 mM the recombination step becomes rds, but presence of 10 mM additive again leads to the HER kinetic parameters corresponding to slow discharge. Rate of solid phase diffusion through the steel membrane (St3) does not depend of limiting step of HER.

Key words: iron; hydrogen ions; water; discharge; kinetics; slow step; pyridine; concentration; surface diffusion.