

Секция 1. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

УДК 911.373

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНУЮ МЕМБРАНУ
В УСЛОВИЯХ ВНЕШНЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЕЕ ВХОДНОЙ СТОРОНЫ

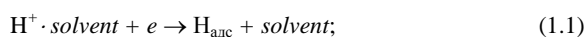
© О.В. Алехина, М.В. Матвеева

Ключевые слова: сталь; катодная поляризация; разряд; рекомбинация; ионы водорода; этиленгликоль; этанол; вода.

Изучено влияние концентрации ионов водорода, природы растворителя, добавок стимуляторов наводороживания на зависимость величины ρ от катодного сдвига потенциала входной стороны мембраны. Экспериментальные данные интерпретированы с учетом существования различных форм (H^r , H^s) адсорбированного атомарного водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Закономерности катодного восстановления ионов водорода часто определяют кинетику наводороживания металлов и водородную хрупкость. Интерес к этим вопросам возрастает и в связи с остро стоящими и быстро расширяющимися вопросами водородной энергетики. Реакция выделения водорода может протекать через следующие стадии:

1. Реакция разряда с образованием хемосорбированного водорода (реакция Фольмера):

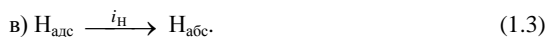
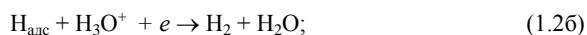
а) в кислых водных средах:

**2. Удаление атомарного водорода:**

а) реакция рекомбинации – реакция Тафеля



б) электрохимическая десорбция – реакция Гейровского



Одна из этих стадий может быть лимитирующей и определять скорость всего процесса в целом. Если $i_{(1.2a)} \gg i_H$ или $i_{(1.2б)} \gg i_H$, то наводороживание металла отсутствует ($i_H \rightarrow 0$), а $H_{алс}$ переходит в газовую фазу. Если $i_H \rightarrow i_k$, где i_k – скорость реакции Фольмера, то $H_{алс}$ переходит в твердую фазу.

В [1–2] на основе квантово-механической теории электронного газа в металле показано, что существуют два состояния адсорбированных на металле водород-

ных атомов: прочно связанная r - и существенно менее прочно связанная s -форма, находящиеся в равновесии:



В [3] постулируется, что за протекание стадии (1.2a) ответственны адатомы H^r , 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 (1.2a), действительно, обусловлена H^r -адатомами и пропорциональна θ^r , стадия (1.3) – 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 $\theta^r \leq 0,4$. Затем θ^s и i_H быстро возрастают ($0,4 < \theta^r < 0,7$). Наконец, в области $\theta^r > 0,7$ $\theta^s \rightarrow 1$ и $i_H \rightarrow i_H^{\max}$ [1].

Примем за ρ отношение i_H / i_k – долю адсорбированного водорода, диффундирующего в металл, от общего количества $H_{алс}$, посаженного на металлическую поверхность в результате протекания реакции выделения водорода (РВВ). ρ может принимать следующие значения:

1) $\rho = 0$ (наводороживание металлической фазы отсутствует);2) $\rho = 1$ (отсутствует образование водорода по стадиям (1.2a) и (1.2б));3) $0 < \rho < 1$ (промежуточный случай).

Следует отметить, что величина ρ представляет многоаспектный и практический интерес. В процессах, связанных с наводороживанием металлов и сплавов, рост ρ указывает на стимулирование абсорбции водорода и в итоге на нарастание водородной хрупкости. Ингибиторы, снижающие скорость РВВ, но одновременно повышающие ρ , становятся часто неприемлемыми. Такие варианты коррозионного поражения возможны в нефтегазовой промышленности или при

транспортировке нефтепродуктов, где порывы нефтепроводов – серьезный бич сложившихся технологий. Однако в условиях возрастающего значения водородной энергетики и ее важнейшей составляющей – получение газообразного водорода (речь идет об аккумулировании водорода твердой фазой) – система с $\rho \rightarrow 1$ представляется наиболее благоприятной. Таким образом, независимо от той или иной ситуации принципиально важно изучение характера воздействия факторов, влияющих на величину ρ .

В связи с этим, в данной работе изучено влияние концентрации ионов водорода, природы растворителя, добавок стимуляторов наводороживания на зависимость величины ρ от катодного сдвига потенциала входной стороны мембраны.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованы растворы состава x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl, полученные насыщением $C_2H_4(OH)_2$ либо C_2H_5OH , а также смешанных растворителей, сухим хлористым водородом с последующей оценкой концентрации C_{H^+} титрованием щелочью и введением сухого хлористого лития до постоянной ионной силы, равной 1.

В качестве стимуляторов наводороживания использованы для этиленгликолевых растворов – тиомочевина $(NH_2)_2CS$, для этанольных растворов – роданид калия KCNS квалификации «х. ч.». Концентрация добавок в растворе составляла 1 ммоль/л.

Скорость массопереноса водорода (i_H) через вертикально расположенную стальную (Ст3) мембрану толщиной 300 мкм и площадью 3,63 см² определяли по методике [4] в электрохимической двухкамерной ячейке типа Деванатхана, изготовленной из стекла «Пирекс». Продолжительность единичного эксперимента составляла 2 часа. Исследования проводились при катодной ($\Delta E_k = E_{кор} - E_k$) поляризации входной стороны стальной мембраны. E_k – фиксированная величина катодного потенциала поляризуемой стороны стальной мембраны, поддерживаемая постоянной на протяжении всего эксперимента. Поляризацию стальной мембраны проводили в потенциостатическом режиме при помощи потенциостата П-5827М. Среднюю силу тока (i_k) при заданном потенциале определяли кулонометрически [5–6].

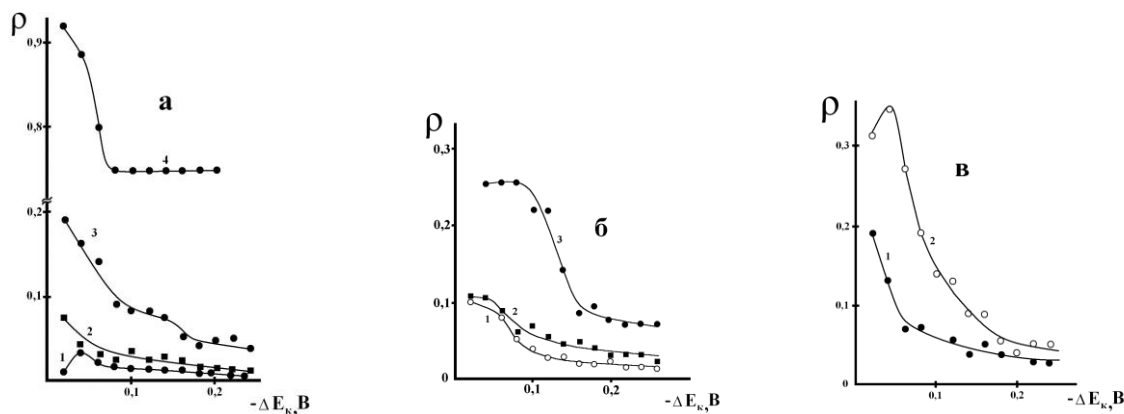
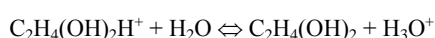


Рис. 1. Связь величины ρ с потенциалом входной стороны стальной (Ст3) мембраны в условиях ее катодной поляризации и концентрацией HCl в этиленгликолевых растворах, содержащих 1 мМ $(NH_2)_2CS$. Содержание воды в $C_2H_4(OH)_2$, мас. %: а – до 0,1; б – 2,0; в – 10,0. Состав электролита: x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl. x : 1 – 0,9; 2 – 0,5; 3 – 0,10; 4 – 0,01. Комнатная температура, атмосфера – воздух

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В этиленгликолевых солянокислых средах с постоянной ионной силой, равной 1 и $C_{\text{воды}}$ до 0,1 мас. % величина ρ снижается с ростом катодной поляризации (рис. 1а). Ход кривых в координатах ρ , ΔE_k зависит от C_{H^+} . Со снижением концентрации кислоты (HCl) ρ систематически возрастает, приближаясь к максимальному значению, равному 1 при $C_{HCl} = 10^{-2}$ моль/л (рис. 1а) ($\Delta E_k = \text{const}$). Кроме того, на кривых появляются широкие области катодного потенциала, в которых отсутствует или очень слабо выражена зависимость ρ от ΔE_k .

Увеличение концентрации воды до 2 и 10 мас. % не изменяет хода кривых (рис 1б, 1в). Связь ρ с C_{HCl} остается прежней, несмотря на то, что происходит пересольватация протона:



и поверхность стальной мембраны в значительной степени занята водой.

Подобный вид зависимости наблюдается и в этанольных солянокислых средах (рис. 2) [5]. С ростом концентрации воды в смешанном растворителе до 5,2 мас. % происходит практически полная пересольватация протонов, а поверхность стали находится в условиях смешанной сольватации ($H_2O_{\text{алс}}$, $C_2H_5OH_{\text{алс}}$) [6].

Однако если снижение концентрации C_{H^+} чаще всего увеличивает ρ , то влияние присутствия KCNS более сложно и зависит как от кислотности среды, так и природы растворителя (рис. 3).

В присутствии 18 мас. % H_2O и 0,1 моль/л ионов водорода наличие CNS^- снижает величину ρ (кривые 1, 3 рис. 3а), либо на нее практически не влияет (0,99 моль/л H^+ , кривые 2, 4 рис. 3а). В чисто водных средах, напротив, введение KCNS повышает ρ (кривые 1, 3 и 2, 4 рис. 3б). Для полноты картины отметим, что в этих условиях снижение C_{H^+} на порядок практически не влияет на величину ρ .

Таким образом, снижение ρ с ростом катодной поляризации и увеличение с уменьшением кислотности носит общий характер. Вид функций $\rho = f(E_k)$ и $\rho = f(C_{HCl})$ не определяется природой растворителя и

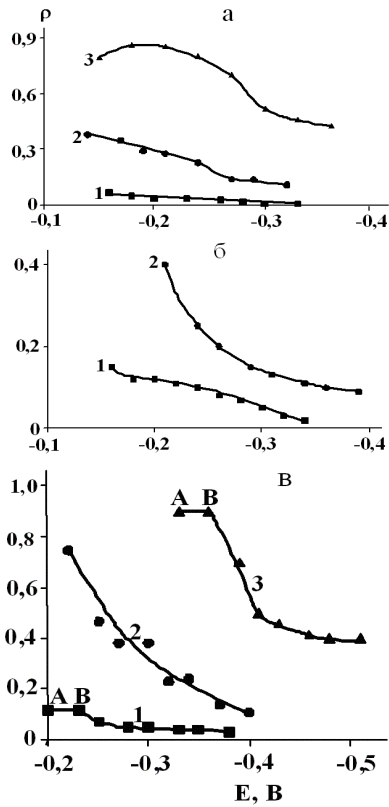


Рис. 2. Связь величины ρ с потенциалом входной стороны стальной мембраны в условиях ее катодной поляризации и концентрацией HCl в этанольных растворах с содержанием воды, мас. %: а – 0,45; б – 5,20; в – 18,00. Состав электролита: x M HCl + $(1 - x)$ M LiCl. x , M: 1 – 0,99; 2 – 0,10; 3 – 0,01. Комнатная температура, атмосфера – воздух

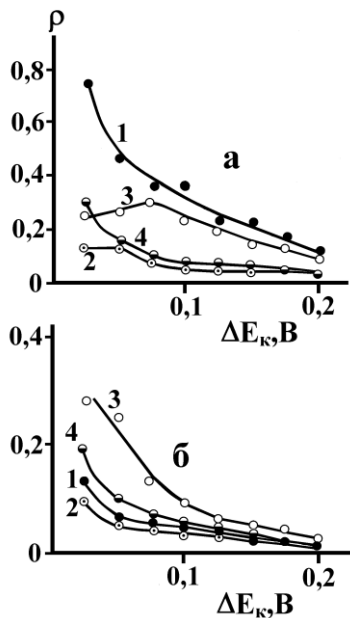


Рис. 3. Влияние величины катодной поляризации на величину ρ , из этанольных (а, 18 мас. % H₂O) и водных (б) растворов с составом электролитах M HCl + $(1 - x)$ M LiCl в отсутствии (1, 2) и присутствии (3, 4) в растворе 1 мМ KCNS. x , моль/л: 1, 3 – 0,1; 2, 4 – 0,99. Атмосфера – воздух; комнатная температура

замедленной стадией РВВ, сольватной формой разряжающегося протона и видом частиц, сольватирующих поверхность входной стороны стальной мембраны. Следует полагать, что во всех случаях характер этих зависимостей определяется одними и теми же факторами [8].

Так, для интерпретации характера связи ρ с C_{H^+} учтем, что на железе существуют две формы адсорбированного водорода [1, 2]. Их двумерные концентрации θ_H^r и θ_H^s находятся в равновесии $\theta_H^r \rightleftharpoons \theta_H^s$.

В [9] постулировано, что на скорость реакции рекомбинации влияет степень заполнения поверхности – θ_H^r , а на поток диффузии водорода на входной стороне мембраны – θ_H^s . Величины θ_H^r и θ_H^s существенно различно зависят от статистической суммы состояний системы (СССС). Характер такой связи θ_H^i с величиной γ , используемой в [1], и, в свою очередь, являющейся функцией СССС и меняющейся в широком интервале, для никеля приведен на рис. 4 (кривые построены по данным [1]). Отметим, что коэффициент γ представляет собой отношение

$$\gamma^i = \frac{\theta_H^i}{1 - \theta_H^i},$$

где $i - r$ или s .

Когда в соответствии со статистической суммой системы $\lg \gamma$ находится в интервале АБ (рис. 4), величина ρ мала, но должна иметь тенденцию к повышению с ростом $\lg \gamma$, т. к., с одной стороны, $\theta_H^s \ll \theta_H^r$, но с другой, степень заполнения поверхности формой $H_{адс}^s$ растет быстрее, чем $H_{адс}^r$. Подобная картина, видимо, удовлетворительно коррелирует с C_{H^+} в интервале 0,99–0,10 моль/л (рис. 1, 2). С дальнейшим снижением кислотности среды на порядок $\lg \gamma$ достигает значений интервала БВ (рис. 4), и θ_H^s начинает возрастать гораздо быстрее, чем θ_H^r и даже превышает ее по абсолютной величине. В этом случае ρ быстро растет, что и имеет место экспериментально (рис. 1, 2).

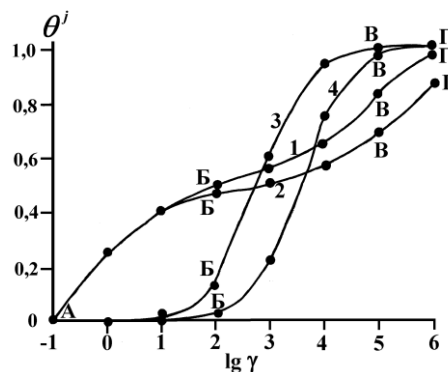


Рис. 4. Зависимость θ_H^r (1 и 2) и θ_H^s (3 и 4) от $\lg \gamma$ на никеле по данным [1]. 1 и 3 – 50 °С; 2 и 4 – 0 °С

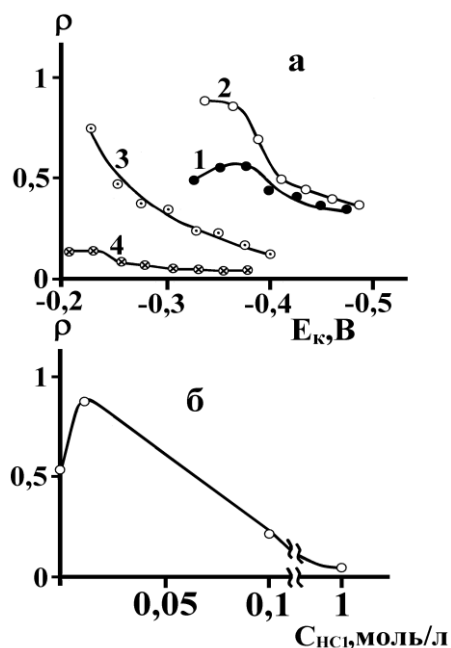


Рис. 5. Влияние катодного потенциала входной стороны стальной мембраны (а) и концентрации хлористого водорода (б, $E_k = -0,34$ В) на величину ρ . Этанольные растворы. Составом электролита: x М HCl + $(1-x)$ М LiCl. $C_{H_2O}^{исх} = 18$ мас. %. x , моль/л: 1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 0,99

Исходя из принятых допущений, при величинах I_{gr} в интервале ВГ (рис. 4) ρ вновь должен снижаться, формально приближаясь к 0,5, что удовлетворительно воспроизводится экспериментально в 0,005 М этанольных растворах HCl с $C_{H_2O}^{исх} = 18$ мас. % (рис. 5). Однако такая картина будет иметь место только в том случае, если i_k и i_H линейно зависят соответственно от θ_H^r и θ_H^s и на них не оказывают существенного влияния многочисленные вторичные факторы. Тем не менее, такой подход позволяет качественно удовлетворительно интерпретировать экспериментально наблюдаемую картину. Вид функции $\rho = f(C_{HCl})_{E_k}$ показан на рис. 5б.

ВЫВОДЫ

1. Величина ρ , как правило, снижается с ростом катодной поляризации. С уменьшением $C_{H^+}^{sol}$ ($E_k = \text{const}$)

ρ систематически возрастает и стремится к максимуму, близкому к 1, в 0,01 М растворах HCl.

2. Вид функций $\rho = f(E_k)$ и $\rho = f(C_{HCl})$ не определяется природой растворителя и замедленной стадией РВВ, сольватной формой разряжающегося протона и видом частиц, сольватирующих поверхность входной стороны стальной мембраны.

3. Эффект катодной поляризации удается интерпретировать с учетом существования различных форм (H^+ , H^*) адсорбированного атомарного водорода и энергетической неоднородности поверхности углеродистой стали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел / под ред. М.М. Грина. М.: Мир, 1972. С. 100-103.
2. Тоя Т., Ито Т., Иши И. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703-714.
3. Abd Elhamid M.H., Ateya B.G., Pickering H.W. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 6. P. 2258.
4. Кардаш Н.В., Батраков В.В. Влияние состава раствора на диффузию водорода через металлическую мембрану // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441-444.
5. Матвеева М.В. Влияние катодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этанольных растворов HCl // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2010. Т. 15. Вып. 1. С. 117-122.
6. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Алехина О.В. Диффузия водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl, содержащих 1 мМ $(NH_2)_2CS$, в условиях внешней поляризации ее входной стороны. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 3. С. 250-255.
7. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Вигдорович М.В., Матвеева М.В., Алехина О.В. Влияние природы растворителя и стимуляторов наводороживания на кинетику РВВ на железе и диффузию водорода через стальную мембрану // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2004. Т. 9. Вып. 3. С. 337-355.
8. Вигдорович 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 скоростей реакции выделения водорода и его твердофазной диффузии // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 7. С. 843-850.
9. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л., Цыганкова Л.Е. Взаимосвязь кинетики восстановления ионов водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в кислых растворах // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437-1445.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Alekhina O.V., Matveyeva M.V. SOME ASPECTS OF DIFFUSION OF HYDROGEN THROUGH STEEL MEMBRANE IN OUTER POLARIZATION CONDITIONS OF ITS INPUT SIDE

The effect of the concentration of hydrogen ions, the nature of the solvent, stimulants hydrogenation on the dependence of the shear ρ from the cathode side of the membrane potential of the input are studied. The experimental data are interpreted taking into account the existence of different forms (H^+ , H^*) of the adsorbed atomic hydrogen.

Key words: steel; cathode polarization; charge; recombination; hydrogen ions; ethylene glycol; ethanol; water.