

УДК 541.138:541.18

ВЛИЯНИЕ ПИРИДИНА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ В КИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

© 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 (СтЗ) не зависит от природы лимитирующей стадии РВВ.

Катодная реакция выделения водорода (РВВ) в течение многих лет являлась своеобразным пробным камнем, на котором проверялись и уточнялись все основные положения электрохимической кинетики. Более того, основная часть понятий и теорий электродной кинетики была развита именно в процессе изучения РВВ [1–3]. Одновременно торможение катодной реакции выделения водорода очень важно для предотвращения коррозии металлов с водородной деполяризацией или ее существенного подавления. Более того, наводороживание металлических конструктивных материалов, связанное с их коррозией в кислых, сероводородных или углекислотных средах, определяет их водородную хрупкость и катастрофическую потерю механических свойств. Поэтому торможение РВВ и абсорбции водорода металлами – один из наиболее эффективных методов резкого снижения или почти полного устранения коррозионного разрушения металлических конструктивных материалов и создания экологически безопасных технологий.

Многие особенности, связанные с катодным выделением водорода (в том числе механизм элементарных стадий), достаточно подробно обсуждались в обзорах [4–11]. Общепринято, что за стадией разряда



где *solvent* – молекула растворителя, протекает удаление H_{адс}, которое может проходить в соответствии с реакциями Гейровского

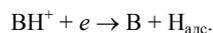


или Таффеля



Причем одна из стадий (1), (2) или (3) в зависимости от природы растворителя или состава электролита часто оказывается лимитирующей [1–12]. Источником

адсорбированного атомарного водорода являются гидратированные ионы водорода либо молекул воды. Даже при протекании РВВ в буферных слабокислых растворах авторы принимают, что H_{адс} – продукт разряда ионов водорода, образующихся при диссоциации молекулярных или анионных кислот [13]. Это, кстати, позволило использовать РВВ для определения констант диссоциации слабых кислот [14]. Но атомы водорода как потенциальные доноры протона присутствуют в многочисленных других молекулах растворимых в воде веществ, каковыми являются, например, молекулярные формы слабых кислот и их кислых солей. В работах [15–19] показано, что при выделении водорода из водных растворов донорами водорода, по всей вероятности, часто являются водородсодержащие молекулы растворенных веществ. В тех случаях, когда адсорбируется катионная кислота, которая может отщеплять ион водорода (частица состава ВН⁺, где В – слабое основание), появляется возможность параллельного, а подчас и единственного процесса разряда ионов водорода:



Далее протекает реакция:



В целом, подобная картина может привести к снижению перенапряжения водорода, если вклад подобного процесса достаточно велик. Этим, вероятно, объясняется ускорение катодного выделения водорода, которое наблюдается в присутствии ряда органических соединений. Донорами протонов могут служить и ионы NH₄⁺ [3]. Совершенно естественно, что многочисленные исследования в области ингибирования РВВ проведены, прежде всего, на металлах и сплавах группы железа. Это напрямую связано с проблемой защиты их от коррозии [20–24].

Отметим, что адсорбция органических и неорганических ингибиторов существенно сказывается на кине-

тике РВВ [25]. Известны случаи, когда ингибирование агрессивной среды приводит к изменению природы перенапряжения. Характер влияния ингибитора на различные стадии выделения водорода обусловлен, в частности, особенностями его молекулярного строения. Многие ингибиторы кислотной коррозии железа, взятые в малых концентрациях, ведут себя как стимуляторы [26]. При этом также снижается перенапряжение восстановления водорода.

Авторы [27, 28] изучали влияние на кинетику РВВ роданида калия, известного стимулятора наводороживания. В этиленгликоле на железе адсорбируется преимущественно молекулярная форма кислоты. Однако можно предположить, что за счет энергии адсорбции электролитическая 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 η повышается. Последующий десятикратный рост C_{CNS^-} не изменяет η , т. е. величина $d\eta/d\lg C_{\text{CNS}^-}$ равна нулю. В присутствии 2 мас. % воды в $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ 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 как от состава растворителя, так и от интервала C_{H^+} . Но во всех исследуемых системах общей тенденцией остается повышение η в присутствии анионов CNS^- .

В работах [29–30] 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 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ изучены в работах [31–32]. Наличие тиомочевины в условно-безводных этиленгликолевых растворах снижает η , но не меняет природу лимитирующей стадии. В обводненных средах тиомочевина, напротив, повышает перенапряжение водорода. Согласно серии работ [33–40], меняя состав смешанного растворителя, концентрацию гуанидина и его производных, можно управлять природой замедленной стадии. Важно показать, что подобная картина наблюдается при введении в раствор электролита многих поверхностно-активных веществ самой различной природы, а не является прерогативой лишь отдельных классов химических соединений.

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

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проведены при комнатной температуре в водородной атмосфере на железе Армко (с хи-

мическим составом, мас. %: С – 0,02; Мп – 0,035; Сг – 0,14; S – 0,02; P – 0,025) в водных (бидистиллят) средах с комплексным электролитом состава $x \text{ M HCl} + (1-x) \text{ M LiCl}$. Такой подход позволяет вводить в систему поверхностно-неактивный катион Li^+ при $C_{\text{Cl}^-} = \text{const}$ и постоянной ионной силе, когда коэффициент активности f в выражении $a = f \cdot C$, в первом приближении, можно считать неизменным. Исходный растворитель насыщали хлористым водородом, получаемым взаимодействием NaCl с раствором H_2SO_4 и последующим доведением растворителем до заданной концентрации HCl . Хлористый литий квалификации «х. ч.» предварительно сушили при $107 \pm 5^\circ\text{C}$ и затем растворяли в рабочем растворе в рассчитанном количестве. Использовали пиридин квалификации «ч. д. а.». Кинетику РВВ исследовали при комнатной температуре на неподвижном железном электроде (Fe-армко) в условиях потенциодинамической поляризации (скорость развертки 0,66 мВ/с, потенциостат Solartron 1255), водородная атмосфера, комнатная температура, 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 см^2) полировали наждачной бумагой разных номеров, обезжиривали ацетоном, промывали рабочим растворителем и сушили фильтровальной бумагой. Использована трехэлектродная электрохимическая ячейка из стекла «Пирекс» с разделенными шрифом анодным и катодным пространствами. Диффузию водорода через стальную вертикальную мембрану (Ст3) состава, мас. %: Fe – 98,36; С – 0,2; Мп – 0,5; Si – 0,15; P – 0,4; S – 0,05; Сг – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2; площадью $3,63 \text{ см}^2$ и толщиной 300 мкм исследовали по методике, приведенной в [33–40], в двухкамерной ячейке типа ячейки Деванатхана, изготовленной из стекла «Пирекс» в отсутствии принудительной деаэрации при потенциале коррозии ее входной стороны. Продолжительность эксперимента – 2 часа. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили по методике малых выборок [41] с достоверной 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 определяются как непосредственно свойствами $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, так и самой системы, в целом. В данной работе из всего возможного комплекса свойств этого соединения выделена основность пиридина, определяющая способность протонироваться с образованием катионов пиридиния и специфическую возможность этих ионов адсорбироваться на железе и углеродистой стали. Последнее обусловлено, прежде всего, тем, что в молекуле пиридина присутствуют π -связи и атом азота, способный выступать в качестве донора электронной пары. Помимо этого в силу основных свойств пиридина

возможно присутствие в кислой среде параллельно молекулярной и катионной $C_5H_5NH^+$ форм пиридина. Катионы пиридиния сосуществуют в растворе [7] в том случае, если протекание реакции



проходит при $C_{H^+} < C_{\text{пиридина}}$.

Катионы $C_5H_5NH^+$ могут способствовать появлению параллельного наряду с (1) катодного процесса разряда, изменяя тем самым кинетические характеристики собственно РВВ за счет сольватных форм протона (H_3O^+ , $C_5H_5NH^+$) и, следовательно, затрудняя тем самым теоретический анализ процесса. Вместе с тем адсорбционная способность пиридина и продуктов его протонирования может сказаться на соответствующей способности ад-атомов водорода, прежде всего, при конкуренции за адсорбционные центры. Ион $C_5H_5NH^+$ можно рассматривать как слабую кислоту, которая способна частично ионизироваться в водном растворе, давая ионы водорода и молекулы пиридина, в связи с чем выполняется зависимость

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

В водных растворах pK_a пиридина (20 °C) равна 5,23 [54], и действительно выражение

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

откуда

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

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 них молекулярная форма C_5H_5N с $C_{\text{исх. пиридина}} \leq 10^{-2}$ 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) было изучено влияние пиридина в интервале его концентрации 0,5–10,0 ммоль/л.

При введении 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 [43] и экспериментально наблюдались в [44].

Этот характер замедленной стадии применительно к РВВ на железе впервые был постулирован в работах авторов данной статьи [33, 34, 37]. Ранее в электрохимической литературе он вообще не рассматривался, хотя на возможность $\Theta \approx 1$ указывалось неоднократно [1, 3]. Естественно, что в этих условиях, когда практически заполнено большинство активных центров поверхности, способных адсорбировать атомарный водород, существенно затруднена его двумерная миграция, что тормозит стадию (3). Дело в том, что химическая рекомбинация возможна лишь в том случае, если в

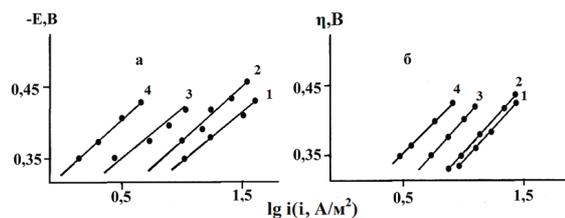


Рис. 1. Влияние концентрации ионов водорода, потенциала электрода (а) и перенапряжения (б) водорода на кинетику реакции выделения водорода на железе в фоновых водных растворах с составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М LiCl. Величина x , моль/л: 1 – 0,99; 2 – 0,50; 3 – 0,10; 4 – 0,05

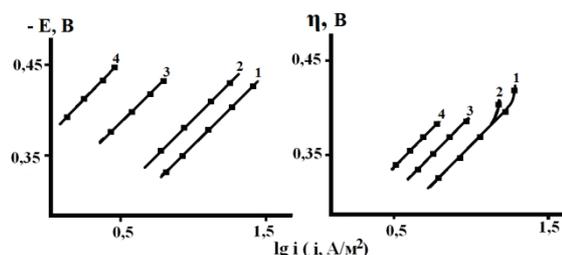


Рис. 2. Влияние концентрации ионов водорода, потенциала электрода (а) и перенапряжения (б) водорода на кинетику реакции выделения водорода на железе в фоновых растворах с составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М LiCl, содержащих 0,5 мМ C_5H_5N . Величина x , моль/л: 1 – 0,99; 2 – 0,50; 3 – 0,10; 4 –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

процессе латеральной диффузии атомы водорода могут встречаться друг с другом.

Но при определенной величине степени заполнения атомарным водородом активных центров поверхности Θ этот процесс будет существенно затруднен и может стать лимитирующим.

Следует отметить, что помимо двумерной поверхностной диффузии параллельно на металлах, активно адсорбирующим водород, имеет место объемная диффузия в твердую фазу. Этот процесс способствует освобождению активных центров, адсорбирующих атомы водорода. Таким образом, объемная твердофазная диффузия способствует латеральной. Следовательно, лимитирующая поверхностная диффузия, видимо, возможна в том случае, когда ее твердофазный аналог достаточно затруднен.

Общим для этих диффузионных процессов является тот факт, что они протекают в результате перехода атомов водорода с общих активных центров и ведут к образованию одних и тех же продуктов реакции по уравнению (3). Но молекулярный водород с поляризуемой активной поверхности железа выделяется в газовую фазу до участия в твердофазной диффузии, в то время как абсорбированный водород рекомбинирует в дефектах кристаллической решетки металла или других нарушениях, либо после выхода на диффузионную сторону мембраны. И в том, и в другом случае эта сторона формально является внешней.

Следует отметить, что рост скорости любого маршрута, способствующего удалению водорода в газовую фазу, может как стимулировать, так и тормозить твердофазную диффузию. Также и повышение коэффициента твердофазной объемной диффузии способно за-

труднять и ускорять протекание стадий (2) и (3). Таким образом, наличие 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, замедленной по-прежнему остается 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 \rightarrow замедленная латеральная диффузия \rightarrow замедленная рекомбинация \rightarrow замедленный разряд.

В знаменателе таблицы приведены значения кинетических параметров, требуемых 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 связи энергии адсорбции с Θ , как правило, выполняется зависимость

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

с $\beta < 1$. Звездочка в знаменателе (табл. 1) указывает, что теоретическая величина неизвестна.

В [34, 43] проведен теоретический анализ кинетики РВВ, результаты которого использованы нами для дальнейшего анализа. Авторы использовали следующие постулаты:

- на металлических системах реализуется один из маршрутов (1), (2) или (1), (3);
- в составе электролита отсутствуют поверхностно-активные составляющие;
- не обговаривается 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 $H_{\text{адс}}$ быстро десорбируется или встраивается в 3D-зародыш газового пузыря.

Согласно проведенного анализа [43, 45], в условиях замедленной латеральной диффузии должны наблюдаться следующие кинетические параметры: $d\eta/d\lg i_k$ и $\partial \lg i_k / \partial \lg C_{H^+}$, равные соответственно 0,079 В и 0,25. Значение $(\partial \lg i_k / \partial \lg C_{H^+})_{\eta}$ составляет 0,75. Величина $d\eta/d\lg C_{H^+}$ авторами не оценивалась.

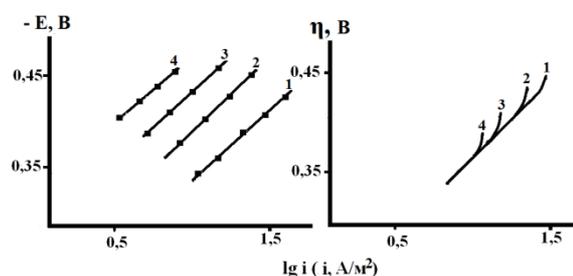


Рис. 3. Влияние концентрации ионов водорода, потенциала электрода (а) и перенапряжения (б) водорода на кинетику реакции выделения водорода на железе в фоновых растворах с составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М LiCl, содержащих 5 мМ C_5H_5N . Величина x , моль/л: 1 – 0,99; 2 – 0,50; 3 – 0,10; 4 – 0,05

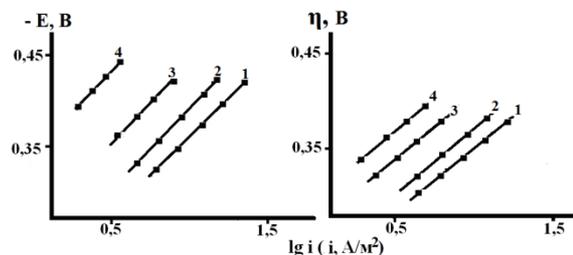


Рис. 4. Влияние концентрации ионов водорода, потенциала электрода (а) и перенапряжения (б) водорода на кинетику реакции выделения водорода на железе в фоновых растворах с составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М LiCl, содержащих 10 мМ C_5H_5N . Величина x , моль/л: 1 – 0,99; 2 – 0,50; 3 – 0,10; 4 – 0,05

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

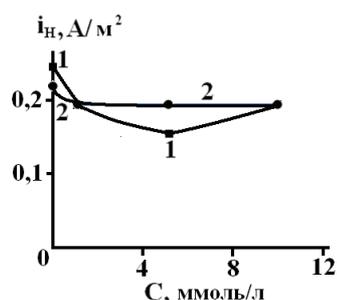


Рис. 5. Влияние пиридина на поток твердофазной диффузии водорода через стальную мембрану из растворов системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. 1 – 0,99 М HCl + 0,01 LiCl ; 2 – 0,05 М HCl + 0,95 М LiCl . Атмосфера – воздух

Можно было ожидать принципиальных изменений кинетических закономерностей твердофазной диффузии водорода через мембрану в условиях различной природы замедленной стадии. В частности, можно было предполагать наличие изломов или перегибов на соответствующих кривых в координатах i_{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, т. к. кривая 1 и 2, рис. 5 фактически совпадают.

Обобщая полученные экспериментальные данные, следует отметить, что 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

$$\Theta_{\Sigma} = \Theta_{\text{адс}} + \Theta_{\text{solv}} + \Theta_{\text{ПАВ}}$$

где Θ_i соответственно степень заполнения поверхности адсорбированными атомами водорода, молекулами растворителя и частицами вводимого вещества (пиридин) 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 $E_{A, i}$ (энергия активации для i -той стадии) частиц адсорбата. При некоторой величине Θ_{Σ} замедленной является стадия разряда. Однако вблизи некоторой Θ_{Σ} существенно снижается доля свободных активных центров, по которым диффундируют $\text{H}_{\text{адс}}$, что необходимо для протекания стадии химической рекомбинации, $E_{A, \text{диф}}$ резко возрастает и реализуется неравенство $E_{A, \text{диф}} > E_{A, \text{разр}}$ (диф. – латеральная диффузия, разр. – разряд), таким образом, лимитирующая стадия (1) имеет место в некотором интервале $\Delta G_1 - \Delta G_2$ величин изменения свободной энергии адсорбции Гиббса. С последующим ростом Θ_{Σ} соотношение значений $E_{A, i}$ по абсолютной величине меняется. $E_{A, 3}$ становится наибольшей, а стадия латеральной диффузии замедлена в данном случае. Этот вариант реализуется в ином интервале значений $\Delta G_2 - \Delta G_3$ изменения свободной энергии адсорбции Гиббса. Наконец, вблизи Θ_{Σ} , приближающейся к 1, существенно снижается доля свободных активных цен-

тров, по которым диффундируют $\text{H}_{\text{адс}}$, что необходимо для протекания стадии (3), $E_{A, \text{рекомб}}$ резко возрастает и тогда, как уже было сказано, реализуется неравенство $E_{A, \text{рекомб}} > E_{A, \text{диф}}$. В таких условиях химическая рекомбинация $\text{H}_{\text{адс}}$ становится лимитирующей. Дальнейший переход вновь к замедленному разряду может быть объяснен посредством протекания разряда на $\text{H}_{\text{адс}}$ первого монослоя. Кроме того, следует учитывать тот факт, что в условиях конкурентной адсорбции частиц Cl^- , H_3O^+ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ энергетическая неоднородность металлической поверхности не может считаться стационарной величиной, вследствие этого эффективная энергия адсорбции на АЦ меняется. Однако можно предположить, что она скачкообразно возрастает или убывает при заполнении металлической поверхности первым монослоем [37]. В дальнейшем заполнение АЦ поверхности происходит, вероятно, в условиях большей энергетической однородности, а занятые центры адсорбции изначально с большей $E_{\text{адс}}$ являются вторичными местами для сорбции указанных частиц на первом монослое.

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 [46, 47], 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 [48] 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 [49], при монослойном максимальном покрытии платины водородом один из двух типов адсорбционных центров заполнен только наполовину. Более того, по [47], химический потенциал водорода весьма высок и вполне достаточен для заметной адсорбции атомарного водорода во втором монослое.

Развивая представления, сформулированные в [47–49], можно предположить следующее. При наличии на поверхности металла несколько 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 заполнения или полного заполнения активных центров других групп.

В целом, проведенное исследование кинетики РВВ показывает, что природа ее замедленной стадии определяется характером адсорбированных молекул растворителя, компонентов электролита и поверхностно-активных веществ. Меняя их природу и концентрацию, можно фиксировать характер лимитирующих стадий реакции и изучать закономерности РВВ применительно к заданным условиям.

Подход, связанный с использованием величин θ_{H}^r и θ_{H}^s , позволяет интерпретировать широко наблюдаемые отсутствия однозначной связи между кинетикой диффузии водорода в металл в растворах электролитов и природой замедленной стадии РВВ. Более того, он

позволяет прогнозировать пути целенаправленного подбора ингибиторов наводороживания металлических материалов (применительно к процессам коррозии) и стимуляторов абсорбции водорода (применительно к проблеме создания его аккумуляторов, имеющих принципиальное значение для решения ряда проблем водородной энергетики). Этим вопросам будет посвящено специальное сообщение.

Таким образом, в присутствии различных концентраций пиридина в растворах HCl на железе наблюдается ряд: замедленный разряд → замедленная латеральная диффузия → замедленная химическая рекомбинация. Замена пиридина на орто-фторфенилбигуанидин приводит к его трансформации: замедленный разряд → лимитирующая химическая рекомбинация → замедленная латеральная диффузия → замедленный разряд [37]. А в присутствии метанитрофенилбигуанидина наблюдается несколько измененная последовательность: замедленный разряд → лимитирующая латеральная диффузия и далее с соизмеримыми скоростями → химическая рекомбинация и замедленный разряд [50].

Подобная картина требует интерпретации. Обстоятельное объяснение указанной трансформации схемы, характеризующей порядок изменения природы лимитирующей стадии, требует дополнительных исследований. Пока же отметим, что, по-видимому, энергия активации реакции выделения водорода с лимитирующими – стадией латеральной диффузии и химической рекомбинации – весьма близки. Поэтому небольшие изменения Θ атомарного водорода могут вызвать подобные эффекты. Другой причиной в подобных условиях могут явиться флуктуационные изменения, наличие которых вполне возможно в силу наноразмерных толщин поверхностных адсорбционных слоев.

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. // 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. № 8. С. 1107-1110.
6. Eno M. // I. Res. Inst. Catal Hokkaido Univ. 1979. V. 27. № 2. P. 63-77.
7. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
8. Багоцкая А.И. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 110. № 3. С. 397-400.
9. Hurlen T. // Acta chem. Scand. 1960. V. 14. № 7. С. 1533-1554.
10. Eno M. // Comprehensive Treatise of Electrochemistry / eds 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. Eng. / eds 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. Vielstich W., Jahn D. // Z. Electrochem. 1960. B. 64. S. 43.
14. Delahay P., Vielstich W. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 19. P. 4955-4958.
15. Маринович В., Дестич А.Р. Катодное выделение водорода из растворов уксусной кислоты // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 10. С. 1155-1160.
16. Marinovic V., Despic A.R. // Russ. J. Electrochem. 1997. V. 33. № 9. P. 965-970.
17. Marinovic V., Despic A.R. Hydrogen evolution from solutions of citric acids I // J. Electroanal. Chem. 1997. V. 431. № 1. P. 127-132.
18. 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.
19. 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.
20. Кичигин В.И., Шадрин О.А., Шерстобитова И.Н. Влияние адсорбированных алифатических спиртов на кинетику разряда ионов водорода на железном электроде. Деп. в ВИНТИ 12.03.82. № 1057-82. М., 1982.
21. Афанасьев Б.Н. Кинетика электрохимических реакций в присутствии поверхностно-активных веществ. Сообщение I. Роль стадии проникновения иона деполаризатора в поверхностный слой в электрохимической кинетике. Деп. в ВИНТИ. № 4434-83. М., 1983.
22. Eldakar N., Nobe K. Effect of tolyl triazole on iron corrosion and the hydrogen evolution reaction in H₂SO₄ // Corrosion (USA). 1976. V. 32. № 6. P. 238-242.
23. Abou-Romia M.M., Hefny M.M. Electrochemical behavior of iron in H₂SO₄ containing thiophene // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 136. № 2. P. 339-344.
24. Aramaki K. // Denki Kagaku. 1975. V. 44. № 12. P. 771-777.
25. Григорьев В.П., Экилик В.В. // Защита металлов. 1968. Т. 4. № 5. С. 582-584.
26. 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.
27. 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.
28. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. Влияние природы растворителя на диффузию водорода через стальную мембрану в условиях анодной и катодной поляризации // Химия и химическая технология. 2001. Т. 44. № 2. С. 80-86.
29. 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.
30. 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.
31. Вигдорovich В.И., Алехина О.В. Влияние воды и тиомочевны на кинетику выделения водорода и его диффузию через стальную мембрану из растворов системы C₂H₄(OH)₂ – H₂O – HCl // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 12. С. 8-13.
32. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Алехина О.В., Дьячкова Т.П. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 10. С. 1177-1183.
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. 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.
37. 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.
38. 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.
39. 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.
40. 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.

41. Физико-химические методы анализа / под ред. В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского. Л.: Химия, 1971. 424 с.
42. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. Москва; Ленинград: Химия, 1964. 179 с.
43. 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.
44. Бальбин Д.В. Влияние гуанидина и фенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах HCl: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тамбов, 2011. 20 с.
45. Введенский А.В. Кинетика реакции выделения водорода на ряде металлов IB и VIIIВ подгрупп периодической системы // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 23-29.
46. Кристаллик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979.
47. Кристаллик Л.И., Кузьменко Б.Б. Об адсорбции водорода на вольфраме в растворе щелочи // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 5. С. 664-666.
48. Фрумкин А.Н., Долин П.И., Эршлер Б.В. Сравнение скоростей разряда H^+ -ионов со скоростью суммарного процесса выделения водорода на Pt // Журн. физич. химии. 1940. Т. 14. № 7. С. 907-915.
49. Гохштейн А.Я. Обмен между двумя видами адсорбированного водорода // Электрохимия. 1971. Т. 7. № 4. С. 594.
50. Бальбин Д.В., Кузина О.Ю., Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. Влияние м-нитрофенилбигуанидина на кинетику реакции выделе-

ния водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в кислых хлоридных средах // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2013. Т. 18. № 1. С. 375-380.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Balybin D.V., Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Kuzina O.Y. INFLUENCE OF PYRIDINE ON HYDROGEN EVOLUTION REACTION KINETICS ON IRON IN ACIDIC CHLORIDE SOLUTIONS

Kinetics of hydrogen evolution reaction (HER) on iron is 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.

УДК 620.193.013:669.76

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ ДОБАВОК НА КОРРОЗИЮ И АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ СПЛАВОВ

© А.Г. Бережная, П.И. Огарев, В.В. Экилик, Л.М. Астахова

Ключевые слова: цинк; олово; эвтектические сплавы; бинарные смеси.

Сопоставлены закономерности анодного растворения олова, цинка и сплавов олово-цинк в присутствии иодидов калия и тетрабутиламмония, фосфата натрия и их бинарных смесей с бензотриазолом и олеатом натрия в боратном растворе. Оценено взаимное влияние компонентов в смесях и показана его зависимость от потенциала. Установлено, что индивидуальные добавки и их смеси меняют долю тока, идущую на формирование пассивирующей оксидно-гидроксидной пленки.

В продолжение работ [1–3] по установлению закономерностей электрохимического поведения цинка, олова и их сплава эвтектического состава в присутствии бензотриазола (БТА), олеата (ОЛН) и фосфата натрия (Ф), иодида тетрабутиламмония (Т), а также их бинарных смесей изучено влияние указанных соединений и смесей на до- и заэвтектические сплавы олово–цинк.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Сплав Sn-Zn с содержанием цинка $[Zn]_0 = 5, 10, 50$ и 70 мас. % получали сплавлением металлов в вакуумированных стеклянных ампулах. Электроды армировали в отвержденную эпоксидную смолу и непосредственно перед измерениями поверхность зачищали, полировали, обезжиривали спиртом, промывали дистиллятом и сушили фильтровальной бумагой.

Поляризационные, потенцио- и гальваностатические измерения проводили с помощью потенциостата

ПИ-50-1.1 в трехэлектродной ячейке с разделенным катодными и анодным пространством. Поляризационные кривые металлов и сплавов снимали ступенчато через 50 мВ с выдержкой при заданном потенциале E в течение 1 мин. Ток регистрировали универсальным прибором В7-35. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М, противоэлектродом служила платина. Приведенные в работе E даны относительно х.с.э. Все измерения выполняли в деаэрированном электролитическим водородом боратном растворе (рН 7,4) при 25 °С. Влияние добавок и их смесей оценивали коэффициентом торможения $\gamma = i_0/i_d$, где i_0 и i_d – скорость процесса в растворе без добавки и в ее присутствии. Действие добавок в смеси определяли коэффициентом взаимовлияния $\sigma = \gamma_{см}/(\gamma_1 \cdot \gamma_2)$ [4], где $\gamma_{см}$, γ_1 и γ_2 – коэффициенты торможения процесса в присутствии смеси и добавок 1 и 2 соответственно.