

## ДИФфуЗИЯ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНУЮ МЕМБРАНУ ИЗ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - HCl - C_5H_5N$ В УСЛОВИЯХ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

© 2008 И. В. Зарапина

Тамбовский государственный технический университет, ул. Мичуринская 112а, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 02.11.08 г.

**Аннотация:** Изучена диффузия водорода через стальную мембрану (Ст3) из этиленгликолевых растворов  $HCl$  (0,01—0,99 моль/л), содержащих 0,1, 2, 10 и 50 мас. % воды в условиях внешней катодной поляризации в присутствии пиридина. Результаты интерпретированы с учетом степени заполнения поверхности двумя формами адсорбированного водорода: надповерхностной  $H_{адс}^r$  и подповерхностной  $H_{адс}^s$ .

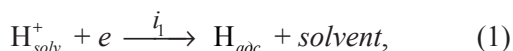
**Ключевые слова:** водород, сталь (Ст3), разряд, рекомбинация, диффузия, катодная поляризация, этиленгликоль, пиридин.

### ВВЕДЕНИЕ

Поток диффузии водорода  $i_H$  в металл определяется комплексом факторов, среди которых существенное значение имеют массоперенос водорода через твердую фазу [1, 2] и скорость катодной реакции [3, 4]. При этом величина  $i_H$  является функцией степени заполнения поверхности  $H_{адс}$  ( $\theta_H$ ), которая обусловлена плотностью катодного тока  $i_K$  восстановления доноров протонов и соотношением скоростей последовательных стадий посадки и удаления адсорбированных атомов водорода.

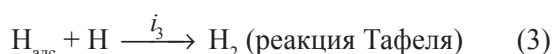
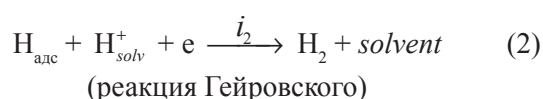
Процесс выделения водорода (РВВ) сводится к следующему [5—7]:

- первая стадия — разряд доноров протонов (реакция Фольмера):



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

- вслед за реакцией (1) наблюдается удаления адсорбированного атомарного водорода. Для этого существует несколько маршрутов [4—6]. В том числе:



Будем считать, что  $i_4 = i_H$ , где  $i_H$  — скорость диффузии водорода в металл (наводороживание). Тогда возможны несколько вариантов.

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

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

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

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

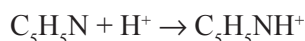
3.  $0 < \rho < 1$  (промежуточный, наиболее часто реализуемый случай).

Однако при определенных условиях скорость  $i_3$  может определяться и поверхностной диффузией  $H_{адс}$ , что наблюдалось, в частности, в работах

[8, 9]. Тогда величина  $i_H$  не является функцией коэффициента диффузии водорода через металл и кинетики посадки  $H_{адс}$ . Подобная картина характерна для диффузии водорода в условиях катодной поляризации [8] рабочей стороны стальной мембраны из этиленгликолевых растворов HCl с постоянной ионной силой, условно безводных (0,1 мас. %  $H_2O$ ) и содержащих 5 мас. % воды. В условно безводных средах, не содержащих стимуляторов наводороживания [10, 11], характер связи скорости катодной реакции выделения водорода ( $i_K$ ) и диффузии водорода ( $i_H$ ) со сдвигом потенциала в катодную область  $E_K$  существенно различаются. Если величина  $i_K$  с изменением потенциала  $E_K$  систематически возрастает, либо достигает предельного значения и далее остается постоянной, то функция  $i_H = f(E_K)$  проходит через максимум. При введении 5 мас. %  $H_2O$  в  $C_2H_4(OH)_2$  предельная величина  $i_K$  со сдвигом потенциала в катодную область до 0,3 В не достигается. На зависимости  $i_H = f(E_K)$  максимум исчезает, а восходящий участок кривых переходит в протяженное плато. Подобное отсутствие корреляции между функциями  $i_K = f(E_K)$  и  $i_H = f(E_K)$  противоречит литературным данным [3, 4]. Однако качественно подобные результаты наблюдаются и в присутствии соединений As (V) [12] и тиомочевин ( $NH_2$ )<sub>2</sub>CS [13].

Также обнаружено [10, 12, 14], что в условиях катодной поляризации входной стороны мембраны с уменьшением  $C_{H^+}$  величина  $\rho$  систематически возрастает.

С целью выяснения насколько общих характер имеют наблюдаемые зависимости  $i_K = f(E_K)$ ,  $i_H = f(E_K)$  и  $\rho = f(E_K)$  в настоящей работе исследования проведены в этиленгликолевых растворах HCl в присутствии пиридина, который, согласно нашим данным, практически полностью протонируется по реакции



с образованием ионов пиридиния.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рабочие растворы состава  $xM\ HCl + (1-x)M\ LiCl$  получали насыщением смешанного растворителя сухим хлористым водородом с последующей оценкой  $C_{H^+}$  титрованием щелочью (индикатор — фенолфталеин) и введением заданного количества сухого хлористого лития (осушка при 100—105° С) до постоянства ионной силы, равной 1. Использован  $C_2H_4(OH)_2$  квалификации «ч.д.а.»,  $C_{H_2O}$  до 0,1 (исходная концентрация, мас. %, хро-

матографическая оценка), 2, 10 и 50 мас. %. Вода — бидистиллят.

Кинетика разряда ионов  $H^+$  изучена на железе армко в интервале  $C_{H^+}$  0,01—0,99 моль/л. Поляризационные измерения проведены посредством потенциостата П5827М в двух экспериментальных сериях с использованием водного хлоридсеребряного (потенциал пересчитаны по н.в.ш.) и равновесного водородного (в том же фоновом растворе) электродов сравнения (водородная атмосфера, комнатная температура). Получены кинетические параметры РВВ при постоянных потенциале  $E$  и перенапряжении  $\eta$  (в отсутствие межфазного потенциала). Обратимость водородного электрода (свежеплатинированная платина) подтверждена выполнимостью уравнения Нернста. Устойчивость равновесия контролировали в течение всего эксперимента. Рабочий электрод, вставленный в оправку из эпоксидной смолы (отвердитель — полиэтиленполиамин), предварительно зачищали наждачной бумагой разных номеров, обезжиривали ацетоном и сушили. Измерения выполнялись в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Вспомогательный электрод — гладкая платина.

Диффузию водорода через стальную (Ст3) вертикальную мембрану площадью 3,63 см<sup>2</sup> и толщиной 300 мкм изучали по методике [14] в двухкамерной ячейке типа ячейки Деванатхана, выполненной из стекла «Пирекс». Для параллельной оценки влияния возможного стимулирования наводороживания на кинетику РВВ и поток диффузии через мембрану в фоновые растворы вводили  $C_5H_5N$  квалификации «х.ч.» в концентрации 1—10 мМ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Кинетические параметры катодного восстановления ионов водорода в различной сольватной форме ( $C_2H_4(OH)_2H^+ \rightarrow H_3O^+$ ) приведены в табл. 1.

Очевидно, что в условно безводных этиленгликолевых растворах реакция выделения водорода (РВВ) протекает в условиях замедленного разряда. При введении 2 мас. %  $H_2O$  в фоновых растворах (отсутствие  $C_5H_5N$ ) замедленной остается реакция разряда, но в присутствии пиридина природа лимитирующей стадии меняется (рекомбинация). При последующем пятикратном росте  $C_{воды}$  в смешанном растворителе кинетические параметры соответствуют требованиям протекания РВВ с лимитирующей стадией рекомбинации, как в фоновых растворах, так и в присутствии ионов пиридиния

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

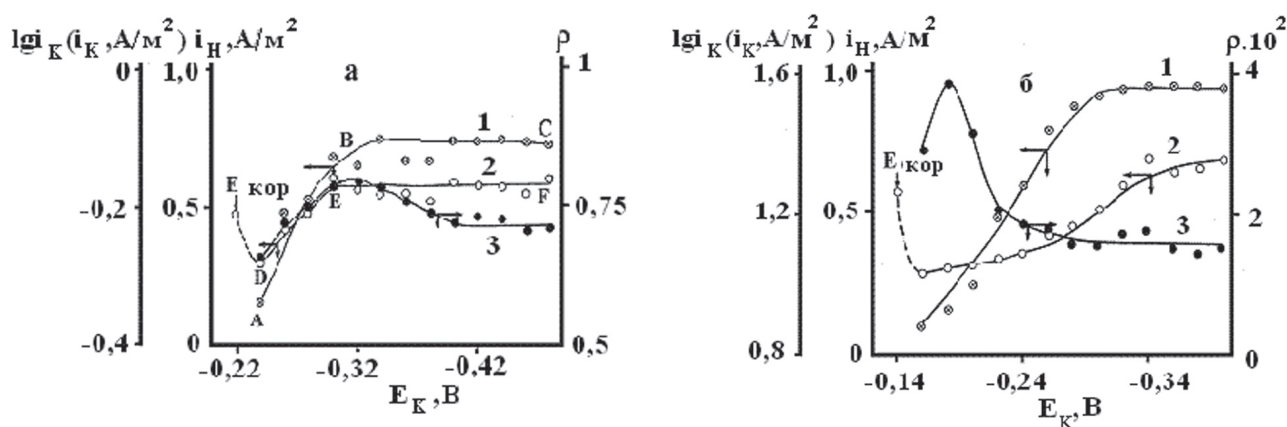
| $C_{\text{сх}}^{H_2O}$<br>мас. % | $C_{\text{пиридина}}$<br>мМ | $-\frac{dE}{d \lg i_K}, \text{В}$ | $\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}, \text{В}$ | $\left( \frac{d \lg i_K}{d \lg C_{H^+}} \right)_{E, C_i}$ | $\frac{d\eta_H}{d \lg i_K}, \text{В}$ | $-\frac{d\eta_H}{d \lg C_{H^+}}, \text{В}$ | $\left( \frac{d \lg i_K}{d \lg C_{H^+}} \right)_{\eta, C_i}$ |
|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 0,1                              | 0                           | 0,110                             | 0,085                                | 0,85                                                      | 0,110                                 | 0,055                                      | 0,50                                                         |
|                                  | 1                           | 0,110                             | 0,095                                | 0,90                                                      | 0,110                                 | 0,060                                      | 0,60                                                         |
|                                  | 10                          | 0,100                             | 0,095                                | 0,90                                                      | 0,100                                 | 0,060                                      | 0,50                                                         |
| 2                                | 0                           | 0,120                             | 0,100                                | 0,90                                                      | 0,120                                 | 0,060                                      | 0,55                                                         |
|                                  | 1                           | 0,090                             | 0,035                                | 0,40                                                      | 0,090                                 | 0,025                                      | 0,30                                                         |
|                                  | 10                          | 0,095                             | 0,060                                | 0,60                                                      | 0,095                                 | 0,000                                      | 0,00                                                         |
| 10                               | 0                           | 0,070                             | 0,045                                | 0,70                                                      | 0,070                                 | 0,025                                      | 0,20                                                         |
|                                  | 1                           | 0,065                             | 0,040                                | 0,60                                                      | 0,065                                 | 0,000                                      | 0,00                                                         |
|                                  | 10                          | 0,060                             | 0,030                                | 0,45                                                      | 0,060                                 | 0,000                                      | 0,00                                                         |
| 50                               | 0                           | 0,120                             | 0,100                                | 0,90                                                      | 0,120                                 | 0,060                                      | 0,55                                                         |
|                                  | 1                           | 0,110                             | 0,095                                | 0,90                                                      | 0,110                                 | 0,060                                      | 0,60                                                         |
|                                  | 10                          | 0,100                             | 0,100                                | 0,95                                                      | 0,100                                 | 0,055                                      | 0,50                                                         |

( $C_5H_5NH^+$ ). При достижении 50 мас. % воды в смешанном растворителе вновь замедленной в РВВ становится стадия разряда, а введение  $C_5H_5N$  теперь не изменяет ее природы.

На зависимости, характеризующей скорость РВВ на входной стороне мембраны в условно безводных этиленгликолевых средах с 0,01 моль/л  $H^+_{\text{сolv}}$  в присутствии 1мМ  $C_5H_5NH^+$  (рис. 1а), можно выделить два участка (кривая 1) — АВ, на котором величина  $d \lg i_K / dE_K = \text{const}$  и весьма существенна по абсолютному значению и ВС, представляющий область предельного катодного тока. На нем  $d \lg i_K / dE_K$  равна нулю (рис. 1а, кривая 1). Зависимость  $i_H$  от  $E_K$  также характеризуется наличием

двух участков (рис. 1а, кривая 2) — DE, соответствующий интервалу АВ и EF → ВС. Восходящий участок функции  $\rho = f(E_K)$  совпадает с АВ и DE (рис. 1а, кривая 3). Далее следует достаточно короткий, нисходящий участок. В интервале — 0,40 ≤  $E_K$  ≤ — 0,48 В  $\rho \neq f(E_K)$ . Но эта область не совпадает с участками ВС и EF.

Увеличение концентрации ионов водорода до 0,99 М не меняет качественный характер зависимости  $i_K$  с ростом  $E_K$  (рис. 1б, кривая 1). Вид функции  $i_H = f(E_K)$  в этом случае несколько отличается от предыдущего (рис. 1а, кривая 2). Теперь кривая 2 имеет плавно возрастающий ход, и выделить на ней какие-либо участки достаточно сложно. Вели-

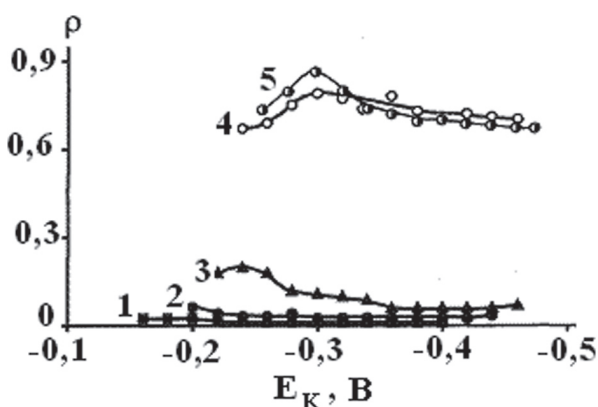


**Рис. 1.** Влияние катодной поляризации на скорость РВВ на входной стороне мембраны (1), поток диффузии через нее водорода (2) и величину  $\rho$  (3) в условно безводных этиленгликолевых растворах с составом электролита: а — 0,01 МНCl + 0,99 М LiCl; б — 0,99 М НCl + 0,01 М LiCl, содержащих 1 мМ  $C_5H_5N$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

чина  $\rho$  (рис. 1б, кривая 3), проходя через максимум, плавно снижается и далее (с  $E_K = -0,25$  В) остается неизменной.

Интересно было выяснить, влияет ли природа растворителя, а также кислотность раствора на зависимость величины  $\rho$  от катодного сдвига потенциала входной стороны мембраны. В условно безводных этиленгликолевых солянокислых средах с постоянной ионной силой, равной 1 и  $C_{\text{воды,исх}} = 0,1$  мас. % величина  $\rho$  снижается с ростом катодной поляризации в широкой области потенциалов (рис. 1). Однако ход кривых в координатах  $\rho$ ,  $E_K$  зависит от  $C_{H^+}$ . При наибольших  $C_{HCl}$  (рис. 2)  $\rho$  систематически уменьшается с ростом катодной поляризации. Переход к менее кислым средам приводит к появлению максимума (рис. 2, кривые 3 и 4), который становится более выраженным со снижением кислотности. Величина  $\rho$  возрастает с уменьшением  $C_{H^+}$ , приближаясь к 1 при  $C_{HCl}$  равной  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $10^{-2}$  моль/л ( $E_K = \text{const}$ ). На кривых при высоких катодных потенциалах появляются широкие области, в которых отсутствует или очень слабо зависимость  $\rho$  от  $E_K$  (рис. 2).

Ранее [9] подобный вид функции  $\rho = f(E_K)$  наблюдался в хлоридных этиленгликолевых растворах, не содержащих  $C_5H_5N$ , или других стимуляторов наводороживания. При малой  $C_{H^+}$  функция в координатах  $\rho$ ,  $E_K$  проходит через максимум. Также  $\rho$  имеет место тенденцию к возрастанию с падением кислотности. Таким образом, наличие стимуляторов наводороживания не является единственным фактором появления максимума в координатах  $\rho$ ,  $E_K$ .

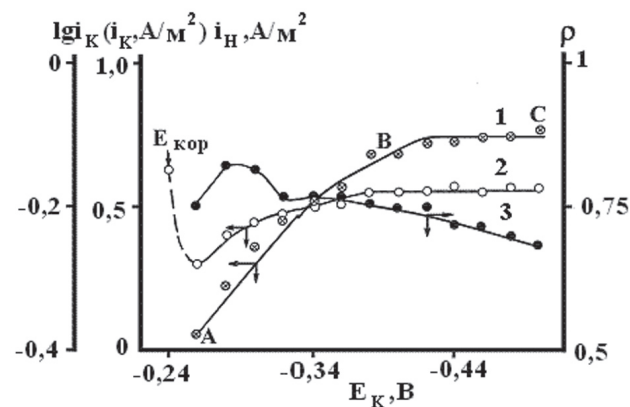


**Рис. 2.** Связь величины  $\rho$  с потенциалом входной стороны стальной (Ст3) мембраны в условиях ее катодной поляризации и концентрацией HCl в условно безводных этиленгликолевых растворах, содержащих 1 мМ  $C_5H_5N$ .  $C_{HCl}$ , моль/л: 1 — 0,99; 2 — 0,5; 3 — 0,10; 4 — 0,01; 5 — 0,005. Атмосфера — воздух, комнатная температура.

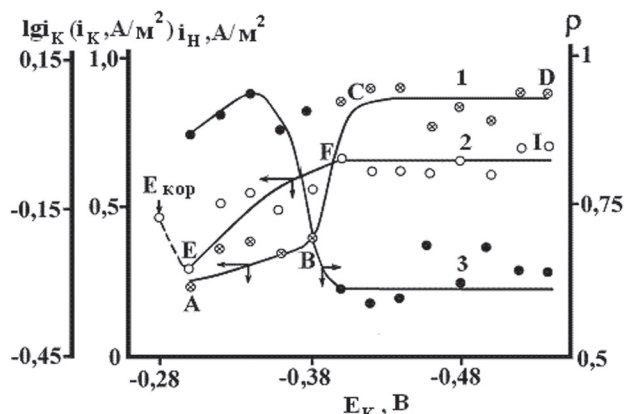
Зависимости  $i_K = f(E_K)$ ,  $i_H = f(E_K)$ ,  $\rho = f(E_K)$  в этиленгликолевых растворах HCl, содержащих 2 мас. %  $H_2O$  (принципиально важно, что РВВ протекает с замедленной стадией рекомбинации), и в исследуемых условиях в интервале  $C_{H^+} = 0,01—0,99$  моль/л имеют качественно тождественный вид (рис. 3). Это подтверждает тот факт, что природа адсорбирующихся частиц, вызывающих переход от замедленного разряда к замедленной рекомбинации, не определяет кинетики диффузии водорода через мембрану. Основную роль, по-видимому, играют другие факторы, определяющие скорость реакции рекомбинации, в том числе, и когда она является лимитирующей.

В присутствии 10 мас. % воды в 0,01 М растворе HCl, содержащем 1 мМ  $C_5H_5N$ , на кривой, характеризующей зависимость  $i_K$  от  $E_K$ , можно выделить три участка (рис. 4): АВ с небольшой величиной  $d \lg i_K / dE_K$ ; ВС, где  $d \lg i_K / dE_K = \text{const}$  и резко возрастает по абсолютному значению по сравнению с областями АВ; и CD. Таким образом, интервал АВ представляет область предельного катодного тока, где величина  $d \lg i_K / dE_K$  равна нулю (рис. 4, кривая 1). На зависимости  $i_H = f(E_K)$  по-прежнему явно выражены два участка (рис. 4, кривая 2). В области EF величина  $i_H$  систематически возрастает с увеличением катодной поляризации, а начиная с  $-0,40$  В переходит в отрезок FI, где поток диффузии водорода остается практически неизменной.

Функция  $\rho = f(E_K)$  проходит через максимум ( $E_K = -0,34$ ), затем кривая 3 рис. 4 быстро снижается до  $E_K = -0,40$  В и в области  $-0,40 \leq E_K \leq -0,54$  В остается неизменной.

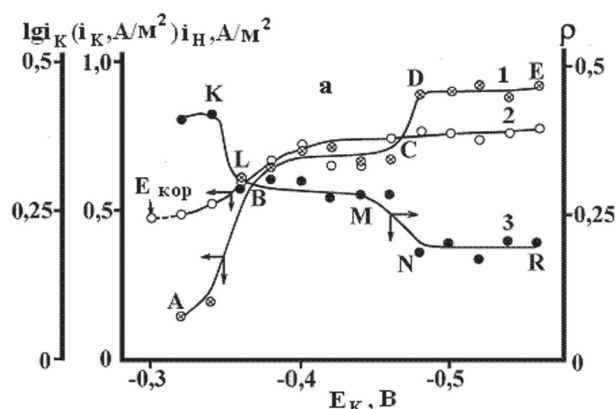


**Рис. 3.** Зависимость  $i_K$  (1),  $i_H$  (2) и  $\rho$  (3) от величины  $E_K$  при диффузии водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов ( $C_{\text{воды,исх}} = 2$  мас. %) с составом электролита 0,01 М HCl + 0,99 М LiCl, содержащих 1 мМ  $C_5H_5N$ . Атмосфера — воздух, комнатная температура.



**Рис. 4.** Влияние катодной поляризации на скорость РВВ на входной стороне мембраны (1), поток диффузии водорода через нее (2) и величину  $\rho$  (3) из этиленгликолевых растворов с содержанием 10 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$  в смешанном растворителе с составом электролита 0,01 М  $\text{HCl}$  + 0,99 М  $\text{LiCl}$ , содержащих 1 мМ  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Атмосфера — воздух, комнатная температура.

Увеличение  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  в 5 раз, когда по-прежнему РВВ лимитирует замедленная рекомбинация, приводит к некоторым изменениям. В 0,01 М растворе  $\text{HCl}$  на зависимости  $i_K = f(E_K)$  можно выделить следующие участки: АВ, на котором величина,  $d\lg i_K / dE_K = \text{const}$ ; ВС с  $i_K \neq f(E_K)$ ; CD, где  $i_K$  быстро возрастает, достигая области предельного катодного тока DE (рис. 5а, кривая 1). Рост  $i_H$  с  $E_K$ , начиная с  $E_K = -0,40$  В, переходит в плато с  $i_H = \text{const}$  (рис. 5а, кривая 2). Связь  $\rho$  с  $E_K$  существенно усложняется. При общей тенденции снижения  $\rho$  с увеличением  $E_K$  на кривой 3 (рис. 5а) легко можно выделить четыре участка: нисходящий KL, LM — с  $d\rho / dE_K$  близким к нулю, короткий MN и NR, вновь с  $d\rho / dE_K$  равным нулю.



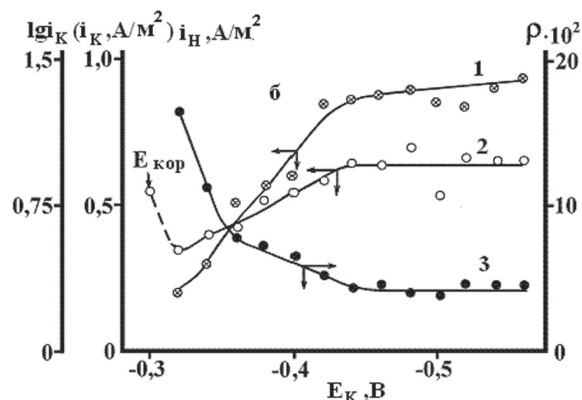
При возрастании  $C_{\text{H}^+}$  до 0,99 М величина  $i_K$  вначале экспоненциально растет, но, начиная с  $E_K = -0,42$  В, становится постоянной (рис. 5б, кривая 1). Зависимость  $i_H = f(E_K)$  также носит экспоненциальный характер, а затем переходит в область с  $i_H = \text{const}$  (рис. 5б, кривая 1). Функция  $\rho = f(E_K)$  имеет два участка: ниспадающий с  $d\rho / dE_K < 0$  и второй, на котором  $\rho \neq f(E_K)$  (рис. 5б, кривая 3). Абсолютная величина  $\rho$  в этой среде, примерно, в 2—5 раз меньше чем в 0,01 М растворах  $\text{HCl}$ . Таким образом, снижение  $\rho$  с ростом катодной поляризации и увеличение с уменьшением кислотности носит общий характер.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для интерпретации результатов, характеризующих зависимость  $i_H$ ,  $i_K$  и  $\rho$  от  $E_K$ , отметим, что наличие предельного катодного тока (кривая 1, рис. 1, 3, 4, 5) может быть обусловлено следующим:

- замедленной доставкой  $\text{H}^+_{\text{solv}}$  к поверхности электрода из объема раствора;
- замедленным массопереносом в процессе латеральной диффузии. Это особенно вероятно, учитывая, что, согласно литературным данным, коэффициент подобного двумерного процесса более, чем на порядок меньше его трехмерного аналога [15];
- появлением кинетических токов, обусловленных наличием лимитирующей предшествующей химической стадией.

При влиянии первого фактора должна наблюдаться зависимость  $i_K$  от гидродинамических условий в приэлектродном слое, которая, по экспериментальным данным, полученным в растворах без добавки, отсутствует. Для разряда  $\text{H}^+_{\text{solv}}$  третий



**Рис. 5.** Влияние катодной поляризации на скорость РВВ на входной стороне мембраны (1), поток диффузии водорода через нее (2) и величину  $\rho$  (3) из этиленгликолевых растворов с содержанием 50 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$  (исходная концентрация) в смешанном растворителе системы  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$  с составом электролита: а — 0,01 М  $\text{HCl}$  + 0,99 М  $\text{LiCl}$ ; б — 0,99 М  $\text{HCl}$  + 0,01 М  $\text{LiCl}$ , содержащих 1 мМ  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Атмосфера — воздух, комнатная температура.

фактор вообще не имеет места. При контроле процесса латеральной диффузией связь  $i_K$  с частотой вращения дискового электрода должна отсутствовать.

Несомненно,  $i_H$  зависит от степени заполнения поверхности стали ( $\theta_H$ ), вернее доли ее активных центров, занятых  $H_{адс}$ . Отметим, что наличие двух форм адсорбированного водорода — надповерхностного (raised) и подповерхностного (subsurface), обозначаемых соответственно через  $H^r$  и  $H^s$ , показано и в [16, 17]. Обе они: прочно связанная с металлом  $H^r$  и существенно менее прочно —  $H^s$ , находятся в равновесии:



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

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

$H_{адс}^s$ , по [16, 17], можно представить растворенным в металле. В равновесном состоянии такой атом находится в плоскости, параллельной ДЭС и расположенной на расстоянии порядка 0,05 нм внутри кристаллической решетки.

Суммарная степень заполнения поверхности водородом  $\theta_H$  равна

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

и в пределе  $\theta_H \rightarrow 2$  [16].

$\theta^r$  и  $\theta^s$  связаны через отношение  $\theta_H^r/\theta_H^s$  в виде некоторой величины  $K_p$ , которая является функцией статистической суммы состояний компонентов системы [16] и может меняться в широких пределах. В [18] постулировано, что  $H_{адс}^r$  ответственны за молизацию водорода (реакции (2) и (3)),  $H_{адс}^s$  — за его твердофазную диффузию (реакция (4)). Целесообразность использования подобного подхода для интерпретации экспериментальных данных показана в [19, 20].

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

(реакция Фольмера)  $\rightarrow$  (реакция Гейровского)  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  (реакция Тафеля).

С переходом  $H_2$  по реакции Тафеля в газовую фазу сток  $H_{адс}$  протекает параллельно по реакциям соответствующим уравнениям (4), (6) и (7):



Верхние индексы в (6) и (7) характеризуют соответственно атомы водорода (S), проникшие под первый подповерхностный слой металла и удаляющиеся в его объём (V) (твердофазная диффузия). По экспериментальным данным в присутствии 1 mM  $C_3H_5N$  замедленной в этиленгликолевых средах с  $C_{H_2O}$ , равной 0,1 мас. %, является реакция разряда, что необходимо учитывать, в частности, при интерпретации максимума на зависимости  $i_H = f(E_K)$  и  $\rho = f(E_K)$ .

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

Уменьшение  $\rho$  с увеличением катодной поляризации, вероятно, связано со следующими факторами:

1. Рост  $\Delta E_K$  повышает скорость РВВ во всем изученном интервале  $C_{H+}$ , независимо от того, является лимитирующим разряд или рекомбинация, в то время как кинетика реакций (6) и (7) непосредственно не зависит от  $E_K$ . В этом случае  $\rho$  должно снижаться с катодным сдвигом потенциала входной стороны мембраны, что и наблюдается экспериментально.

2. При адсорбции атомарного водорода на железе образуются диполи  $H - Fe$ , на водороде которых в силу большей электроотрицательности железа индуцируется отрицательный заряд, различный для  $H_{адс}^r$  и  $H_{адс}^s$ . С ростом катодной поляризации становится более отрицательным заряд поверхности железа, что может обусловить снижение  $\Delta H_{адс}$  атомов водорода. Если  $\Delta H_{адс}$  атомов  $H_{адс}^s$  больше, чем  $H_{адс}^r$ ,  $\rho$  должно уменьшаться, при обратном соотношении изменения теплот адсорбции этих форм — расти со сдвигом  $E_K$  в катодную область. В первом случае оба указанных выше фактора (А и Б) снижают  $\rho$ , во втором — влияние  $E_K$  на скорость РВВ и  $\Delta H_{адс}$  ( $H_{адс}^i$ ) противоположно, и это при определенных условиях приводит к слабой зависимости  $\rho$  от  $E_K$  (рис. 2).

Для интерпретации характера связи  $\rho$  с  $C_{H+}$  учтем, что величины  $\theta_H^r$  и  $\theta_H^s$  существенно различно зависят от статистической суммы компонен-

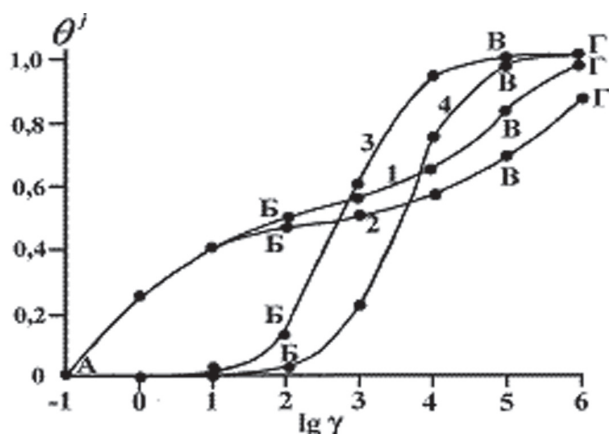


Рис. 6. Зависимость  $\theta_H^r$  (1 и 2) и  $\theta_H^s$  (3 и 4) от  $\lg \gamma$ . 1 и 3 — 50°С; 2 и 4 — 0°С.

тов системы. Характер такой связи  $\theta_H^i$  с константой  $\gamma$ , введенной Д. Хориути и Т. Тоя, и, в свою очередь, являющейся функцией статистической суммы, может меняться в широком интервале (рис. 6).

Когда в соответствии со статистической суммой системы  $\lg \gamma$  находится в интервале АВ (рис. 6), величина  $\rho$  мала, но должна иметь тенденцию к повышению с ростом  $\lg \gamma$ , так как, с одной стороны,  $\theta_H^s \ll \theta_H^r$ , но с другой, степень заполнения поверхности формой  $H_{алс}^s$  растет быстрее, чем  $H_{алс}^r$ . Подобная картина, видимо, достаточно хорошо соответствует  $C_{H^+}$  в интервале 0,99—0,10 моль/л. С дальнейшим снижением кислотности среды на порядок  $\lg \gamma$  достигает значений интервала БВ (рис. 6), и  $\theta_H^s$  начинает возрастать гораздо быстрее, чем  $\theta_H^r$  и даже превышает ее по абсолютной величине. В этом случае  $\rho$  быстро растет, что и имеет место экспериментально.

Конечно, подобный подход не объясняет всех особенностей зависимости  $\rho$  от  $C_{H^+}$ , при прочих постоянных условиях. В частности, исходя из принятых допущений, при величинах  $\lg \gamma$  в интервале ВГ (рис. 6)  $\rho$  вновь должен снижаться, формально приближаясь к 0,5. Однако такая картина будет иметь место только в том случае, если  $i_k$  и  $i_H$  линейно зависят соответственно от  $\theta_H^r$  и  $\theta_H^s$ , и на них не оказывают существенного влияния многочисленные вторичные факторы. Кроме того, следует отметить, что при  $\theta_H^r = 1$  и  $\theta_H^s = 1$  абсолютные двумерные концентрации  $H_{алс}^i$  могут существенно различаться в силу различной природы и плотности активных центров на поверхности и в подповерхностном слое.

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

Выражаю искреннюю благодарность за обсуждение работы д.х.н., профессору Вигдоровичу В.И.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Гранты №08-03-97560 и №08-08-12034

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Devanathan M.A., Stahurski Z. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 11. P. 619—625.
2. Boes N., Zuchner H. // J. Less — Common Metals. 1976. V. 49. P. 223—229.
3. Кудрявцев В.Н., Балакин Ю.П., Ваграмян Н.Т. // Защита металлов. 1965. Т. 1. С. 477—482.
4. Черненко В.Н., Якунина Т.Г. // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 904—908.
5. Фрумкин А.Н. Электродные процессы (избранные труды). М.: Наука, 1987. 336 с.
6. Фрумкин А.Н. Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1988. 240 с.
7. Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.
8. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. // Химия и химическая технология. 2001. Т. 44. С. 80—84.
9. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. // Защита металлов. 2002. Т. 38. С. 514—519.
10. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 5. С. 514—520.
11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Вигдорович М.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 4. С. 340—355.
12. Вигдорович В.И., Копылова Е.Ю. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 180—184.
13. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Алехина О.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж. 2005. № 4. Т. 5. С. 590—598.
14. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441—446.
15. Вигдорович М.В. // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 946—950.
16. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. Грина М.М. М.: Мир, 1972. С. 11—103.
17. Тоя Т., Ито Т., Иши И. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703—714.
18. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л. и др. // Электрохимия. 2001. Т. 37. №12. С. 1437—1445.
19. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Копылова Е.Ю. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 2. С. 175—182.
20. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Алехина О.В. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 10. С. 1178—1184.

---

*Зарапина Ирина Вячеславовна* — кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета

---

*Zarapina Irina V* — candidate of chemical sciences, Principle lecturer of Chemistry in Tambov State Technical University; e-mail: [irina-zarapina@mail.ru](mailto:irina-zarapina@mail.ru)