



УДК 541.135

© 2007

Ю. П. Вишнеvsька, Д. А. Ткаленко, М. В. Бик, член-кореспондент
НАН України В. Д. Присяжний

Залежність швидкості анодної іонізації заліза від потенціалу в сульфатних електролітах

Based on the hypothesis of iron electrode reversibility, one can easily explain experimental Tafel slopes without taking into account multistage schemes which contain hypothesized intermediate iron hydroxo-species. On the other hand, the coincidence of the experimental slope with the calculated one by the proposed formula can evidence of iron electrode reversibility. The Tafel slope is reproduced both on the clear and partially passivated iron surface.

Великий інтерес, що проявляється дослідниками до вивчення електрохімічної та корозійної поведінки заліза в різних середовищах, обумовлений насамперед його практичною важливістю. Механізм анодного розчинення заліза інтенсивно досліджувався як в лужних, так і в кислих середовищах. При цьому для пояснення експериментально виявлених закономірностей і особливостей було запропоновано багато схем. Найбільшого поширення і визнання набула схема, запропонована О. Фрумкіним, Б. Кабановим і Р. Бурштейн [1] для опису процесу анодного розчинення заліза у лужних середовищах.

Однак деякі дослідники намагалися поширювати її і на кислі розчини. Дотепер продовжується удосконалення механізмів анодного розчинення заліза в кислих середовищах з використанням схеми, запропонованої саме для лужних розчинів [1]. Для штучного узгодження цих механізмів з результатами, отриманими в кислих електролітах, будуються досить складні багатостадійні схеми. Щоб пояснити, яким чином у кислих розчинах можуть з'являтися адсорбовані частинки $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}$, було зроблено припущення [2, 3], що гідроксидні іони утворюються в цих розчинах в результаті дисоціації води (процесу, що проходить, до речі, з утворенням протонів).

Отже, в всіх раніше запропонованих схемах приймається, що анодне розчинення складається з кількох електрохімічних і хімічних стадій, визначальною швидкісною стадією є одна із стадій, що полягає у перенесенні одного електрона, сповільнена стадія відбувається відповідно до законів теорії сповільненого розряду. У зв'язку з цим виникають складнощі при поясненні, наприклад, того факту, що анодні поляризаційні криві у ряді випадків мають тафелеві нахили не 59 мВ (як це повинно бути, якщо переноситься один електрон при $\alpha = 0,5$), а 30–40 мВ.

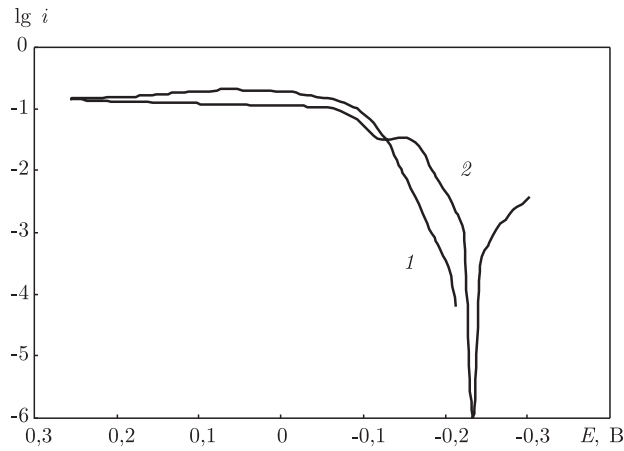


Рис. 1. Вольтамперні характеристики, що отримані на залізному електроді у 0,5 М розчині сірчаної кислоти: 1 — прямий (анодний) хід; 2 — зворотний (катодний) хід. Швидкість зміни потенціалу 1 мВ/с. Потенціали наведено у вольтах відносно стандартного водневого електрода. Густина струму i подана в A/cm^2

Щоб виключити труднощі, які трапляються при розробці і інтерпретації згаданих вище схем, нами запропоновано досить простий підхід, який базується на двох тезах: 1) анодне розчинення заліза в кислих електролітах є оборотним процесом; 2) на поверхні заліза, що знаходиться у активному стані в кислотних розчинах, присутня тонка плівка, яка є причиною його часткової пасивації. З використанням такого підходу можна відносно легко пояснити поведінку залізного електрода та інтерпретувати поляризаційні криві, що описують поведінку заліза в сульфатних розчинах. Представлені на рис. 1 криві отримано у потенціодинамічному режимі на електродах із заліза Армко у 0,5 М розчині H_2SO_4 . Зйомка кривих починалася від стаціонарного потенціалу. Потенціал спочатку зміщувався у напрямі позитивніших значень, а потім, після реверсу, в негативному напрямі, захоплюючи невелику ділянку катодного виділення водню. Швидкість зміни потенціалу 1 мВ/с. Як видно з рисунка, на анодних поляризаційних кривих є ділянка граничного струму, природа якої визначена нами в роботі [4]. На прямому ході анодних кривих можна виділити чітку лінійну ділянку з тафелевим нахилом 30 мВ. На зворотному ході анодної кривої також спостерігається лінійна ділянка з нахилом, що точно відповідає 30 мВ. В області активного розчинення струми на зворотному ході кривої дещо перевищують струми прямого ходу (якщо їх порівнювати при одному й тому ж потенціалі). Крива зворотного ходу перетинає вісь потенціалів при значенні більш негативному, ніж стаціонарний потенціал. Як на прямому, так і на зворотному ході кривих в області потенціалів $0,0 \dots -0,1$ В спостерігаються невеликі перегини (помітніші на зворотному ході), які раніше в літературі не описувалися і не обговорювалися.

В області активного розчинення залізо перетворюється на двовалентні іони Fe^{2+} . Якщо припустити, що анодне розчинення заліза є оборотним процесом, та при знятті вольтамперної кривої після достатнього відхилення від стаціонарного стану в кожен момент часу потенціал електрода повинен визначатися концентрацією цих іонів безпосередньо біля поверхні електрода:

$$E = E^0 + \left(\frac{2,3RT}{2F} \right) \lg[\text{Fe}^{2+}]^S. \quad (1)$$

Концентрація іонів заліза біля поверхні електрода при проходженні анодного струму в загальному вигляді записується так:

$$[\text{Fe}^{2+}]^S = [\text{Fe}^{2+}]^0 + i\delta/(2FD), \quad (2)$$

де $[\text{Fe}^{2+}]^0$ — концентрація іонів в об'ємі електроліту; i — густина анодного струму; δ — товщина дифузного шару; D — коефіцієнт дифузії іонів заліза. Якщо експерименти проводяться з чистим розчином сірчаної кислоти, рівняння (2) можна переписати у вигляді:

$$[\text{Fe}^{2+}]^S = i\delta/(2FD). \quad (3)$$

Після підстановки виразу для $[\text{Fe}^{2+}]^S$ у рівняння (1) отримуємо:

$$E = E^0 + \left(\frac{2,3RT}{2F}\right) \lg\left(\frac{i\delta}{2FD}\right) \quad (4)$$

або для 25 °С

$$E = E^* + 0,030 \lg i \quad (5)$$

(величина $\delta/2FD$ увійшла до константи E^*).

Таким простим шляхом можна отримати рівняння, з якого виходить, що нахил поляризаційної кривої в напівлогарифмічних координатах повинен дорівнювати 30 мВ, тобто такий нахил, який спостерігається на практиці. Такий підхід припускає оборотність досліджуваного електрода, що може викликати заперечення деяких дослідників. У зв'язку з цим вважаємо, що оборотність срібного або мідного електродів, наприклад, не викликає сумнівів. Що стосується залізного електрода, то уявлення про його необоротність встановилися, мабуть, тому, що він має досить негативний стандартний потенціал і його поведінка у кислих розчинах ускладнюється процесом катодного виділення водню.

Якщо потенціал електрода зміщується від стаціонарного у напрямі більш позитивних значень, то при наближенні до потенціалів, при яких починається анодний граничний струм, поверхня електрода стає чорною. Це може бути пов'язано з початком утворення тривалентних іонів заліза (стандартний потенціал системи Fe/Fe^{3+} становить $-0,060$ В) і зумовлено утворенням Fe_3O_4 завдяки одночасній появі у приелектродному шарі як двовалентних, так і тривалентних іонів заліза. Не виключено, що Fe_3O_4 утворюється в зазначеній області потенціалів і за рахунок прямого анодного окиснення заліза [5].

Зворотний хід поляризаційної кривої спочатку майже повторює прямий. При зсуві потенціалу в негативному напрямі струми на ньому спочатку падають. Проте, як видно з рис. 1, після досягнення певних потенціалів анодні струми починають зростати, проходять через максимум і при подальшому знятті кривої залишаються вищими за струми, які реєструються при тих самих потенціалах на прямому ході. При потенціалах, що відповідають відзначеним перегибам на поляризаційних кривих, поверхня електрода стає світлішою. В області активного розчинення на зворотному ході також є лінійна ділянка з нахилом, який точно відповідає 30 мВ.

Зіставляючи струми в області активного розчинення на прямому і зворотному ході, можна дійти висновку, що поверхня металу при знятті зворотного ходу є більш активною. Це пов'язано, можливо, з тим, що за час анодної поляризації знімається певний поверхневий шар, який частково пасивує метал навіть в так званій області активного розчинення (під

час прямого ходу). Fe_3O_4 , що утворюється при сильній анодній поляризації, знімається на зворотному ході при потенціалах $0 \dots - 0,1$ В, тобто в області першого невеликого спаду анодного струму. Якщо говорити про природу цього спаду, то в даному випадку, на нашу думку, доречніше було б говорити не про зниження швидкості анодного процесу, а про накладання деякого катодного процесу на анодний процес і утворення відносно невеликого катодного піку на фоні великого анодного струму. Саме в області цього “катодного піку”, на наш погляд, відбувається відновлювальне розчинення Fe_3O_4 і перехід металу в дійсно активний стан. Тому на даному рисунку лінійна ділянка зворотного ходу зміщується у напрямі більш негативних потенціалів у порівнянні з прямим ходом і зворотна крива перетинає вісь потенціалів при більш негативних значеннях у порівнянні із стаціонарним потенціалом. Близкість стаціонарного потенціалу анодно не поляризованого електрода до стандартного потенціалу системи $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [5] дає змогу припустити, що і у стаціонарному стані поверхня заліза частково покрита тонким шаром магнетиту. Про можливість часткової пасивації заліза в активному стані повідомлялося в багатьох роботах, найбільша увага цьому питанню приділялася, мабуть, Т. Агладзе [6, 7].

Отже, якщо ґрунтуватися на гіпотезі про оборотність залізного електрода, можна відносно просто пояснити отримані на практиці тафелеві нахили, не звертаючись до багатостадійних громіздких схем, що передбачають участь у процесі гіпотетичних проміжних гідроксосполук. З іншого боку, збіг експериментального нахилу з нахилом, що відповідає рівнянню (5), може бути доказом оборотності залізного електрода.

Нарешті, щоб упередити питання, пов'язані з можливістю одночасного переходу двох електронів (рівняння (4)), автори вимушені заявити таке: в електрохімії дійсно заборонено одночасне перенесення двох електронів, але це стосується випадків, коли саме перенесення електронів є загальмованим. Якщо ж електродний процес є оборотним, можливе перенесення навіть шести електронів у межах однієї полярографічної хвилі, що нами демонструвалося раніше в монографії [8, розділ 7].

Роботу виконано при частковій фінансовій підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень України (проект 03/07/00168).

1. Kabanov B., Burstein R., Frumkin A. Kinetics of electrode processes on the iron electrode // Disc. Faraday Soc. – 1947. – No 1. – P. 259–269.
2. Решетников С. М. Ингибиторы коррозии металлов. – Москва: Химия, 1986. – 142 с.
3. Бик М. В. Ионизация железа при катодной поляризации и влияние на цей процесс концентрационных изменений на приэлектродном слое: Дис. канд. хим. наук. 02.00.05. – Киев: ІЗНХ НАН України, 2007. – 145 с.
4. Ткаленко Д. А., Бик М. В., Гарбуз В. М., Вишневецька Ю. П. Влияние концентрации анионов на скорость анодной ионизации железа в водных растворах электролитов // Укр. хим. журн. – 2007. – **73**, № 1. – С. 43–48.
5. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. – Houston: Nat. Assoc. Corros. Eng. – 1966.
6. Агладзе Т. Р., Джанибахчиева Н. Р., Колотыркин Я. М. Природа потенциала свежобразованной поверхности никеля в водных растворах солей никеля // Электрохимия. – 1988. – **24**, № 11. – С. 1443–1449.
7. Агладзе Т. Р. О механизме электродных процессов на металлах группы железа // Там же. – 2000. – **36**, № 10. – С. 1197–1204.
8. Ткаленко Д. А. Макрокинетика катодных процессов в гидроксидных и нитратных расплавах. – Киев: Наук. думка, 1993. – 224 с.

*Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”
Міжвідомче відділення електрохімічної
енергетики НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 18.04.2007