

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

І. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА ТИТАНЕ

Я. М. Колотыркин и П. С. Петров

В связи с использованием титана в качестве компонента коррозионно-стойких сплавов возникла необходимость исследования электрохимических свойств этого металла, определяющих коррозионное поведение его в водных растворах электролитов.

Одной из важнейших электрохимических характеристик металла является величина перенапряжения водорода. Знание этой величины дает возможность оценить коррозионную стойкость его в кислых растворах электролитов, а также эффективность использования его в качестве материала катода.

Исследование кинетики выделения водорода на титане представляет также самостоятельный интерес, поскольку металл этот обладает способностью поглощать большое количество газообразного водорода [1]. Обычно предполагается, что металлы, обладающие таким свойством, имеют низкое перенапряжение водорода.

Некоторые данные по перенапряжению водорода на титане содержатся в работах [2] и [3]. Хаккерман и Холл [2], проводившие исследования в насыщенных воздухом растворах NaCl, показали, что в области поляризации, в которой основной электродной реакцией является выделение водорода, зависимость между перенапряжением и плотностью тока соответствует уравнению Тафеля с постоянными a и b , равными, соответственно, 1,30 и 0,154V. Страуманис, Ши и Шлектон [3] пришли к выводу, что тафелевская зависимость между перенапряжением и скоростью выделения водорода сохраняется в этом случае только в растворах электролитов, обладающих малой растворяющей способностью по отношению к металлическому титану. Такая зависимость была установлена ими для растворов KOH, NaOH, CH₃COOH, CF₃COOH, HBr и H₂SO₄, а также для растворов HCl с концентрацией, не превышающей 4, 0 N. Данные, полученные в 1,0 N H₂SO₄, удовлетворяли указанному уравнению с постоянными a и b , равными 0,940 и 0,165V. В растворах HF, хорошо растворяющих титан, изменение потенциала с плотностью тока в опытах указанных авторов следовало линейной зависимости. В растворе 4,0 N HCl, также растворяющем титан с заметной скоростью, тафелевская зависимость сохранялась только в области высоких плотностей тока, в то время как в области низких плотностей имела место линейная зависимость.

В настоящей работе рассматриваются результаты систематического исследования перенапряжения водорода на титане в широких интервалах плотностей тока и значений pH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поляризационные измерения осуществлялись при помощи метода, разработанного и описанного ранее [4]. Кривые перенапряжения были получены как быстрыми, так и медленными измерениями. В первом случае электрод поляризовался каждой данной плотностью тока в течение времени, необходимого только для определения величины потенциала, а во втором — до достижения устойчивого значения последнего.

Электроды готовились из титановой проволоки диаметром 1,3 мм. Поверхность электрода подвергалась механической зачистке при помощи наждачной бумаги и химической обработке в горячих растворах 1,0 N NaOH (10 мин.) и 2,0 N H₂SO₄ (1—2 мин.). Перед погружением в раствор электрод зачищался тонкой фракцией стеклянного порошка и промывался дважды дистиллированной водой. Катодная поляризация электрода начиналась одновременно или спустя несколько минут после введения его в раствор. До начала измерения электрод в течение нескольких часов поляризовался плотностью тока, равной $5 \cdot 10^{-3}$ А/см², при одновременном насыщении раствора водородом;

после этого раствор заменялся на новую его порцию, предварительно также насыщенную водородом.

Измерения были проведены в растворах H_2SO_4 и HCl различных концентраций, а также в подкисленных и подщелоченных растворах Na_2SO_4 с постоянной общей концентрацией, равной 1,0 N .

Использованные для приготовления раствора химически чистые серная и соляная кислоты подвергались дополнительной очистке при помощи трехкратной перегонки. Сернокислая соль натрия перед употреблением дважды перекристаллизовывалась, а затем прокаливалась при температуре 400—450°. Химически чистая $NaOH$ дополнительной очистке не подвергалась. Для приготовления растворов использовалась вода двойной дистилляции. Все опыты проводились в атмосфере водорода. Водород тщательно очищался от следов кислорода.

Измерение потенциала осуществлялось при помощи обычной компенсационной схемы. В качестве электрода сравнения использовался водородный электрод в том же растворе. В нейтральных растворах, в которых потенциал электрода сравнения отличался недостаточной устойчивостью и воспроизводимостью, измерения проводились относительно нормального каломельного полуэлемента.

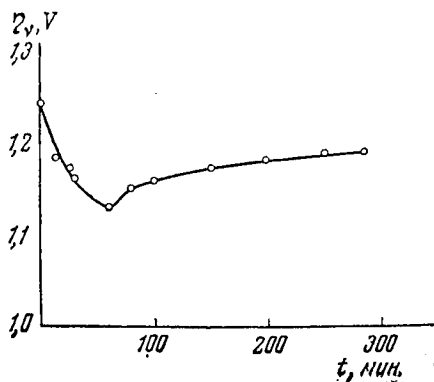


Рис. 1.

Рис. 1. Зависимость перенапряжения от времени при постоянной плотности тока ($5 \cdot 10^{-3} A/cm^2$) в первый период после погружения электрода в раствор

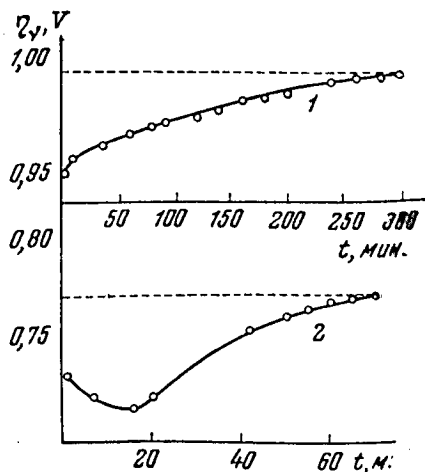


Рис. 2

Рис. 2. Изменение перенапряжения во времени в первый период после перехода: 1 — от меньшей плотности тока ($8,12 \cdot 10^{-3} A/cm^2$) к большей ($8,7 \cdot 10^{-4} A/cm^2$) и 2 — от большей ($8,7 \cdot 10^{-4} A/cm^2$) к меньшей ($8 \cdot 10^{-6} A/cm^2$)

Для получения дополнительных данных о механизме выделения водорода исследовалась кинетика спада перенапряжения после выключения внешнего тока. Измерению скорости спада предшествовала продолжительная поляризация электрода исходной плотностью тока (i_0). Размыкание поляризующей цепи производилось только после того, как потенциал испытуемого электрода достигал устойчивого значения (φ_0). Потенциал измерялся при помощи лампового вольтметра, показания которого фиксировались визуально; одновременно фиксировалось время, соответствующее определенным показаниям вольтметра. Время определялось по секундомеру, который включался одновременно с размыканием цепи. Использованный в этих опытах ламповый вольтметр имел входное сопротивление, равное $10^{10} \Omega$, так что проходивший через него ток составлял только незначительную часть от общего тока разряда и, следовательно, не мог оказывать заметного влияния на скорость спада потенциала.

В первый момент после погружения электрода в раствор и наложения постоянной катодной поляризации потенциал принимал значение, заметно более отрицательное, по сравнению с устойчивым, устанавливающимся после продолжительной поляризации.

В щелочных растворах изменение потенциала во времени соответствовало (по форме) кривой, приведенной на рис. 1. Первоначальное смещение потенциала в сторону положительных значений сменялось в этом случае довольно медленным сдвигом его в отрицательном направлении,

который продолжался также и после пяти-, а иногда и десятичасовой поляризации электрода постоянной плотностью тока. В кислых растворах устойчивое состояние при тех же условиях достигалось в результате только некоторого понижения перенапряжения.

Медленное установление устойчивого значения перенапряжения наблюдалось не только в первый момент после погружения электрода в раствор, но и при переходе от одной плотности поляризующего тока к другой. Кинетика такого изменения существенно зависела как от направления изменения поляризации, так и интервала плотностей тока, между которыми осуществлялся этот переход. Как видно из рис. 2, в щелочных растворах стационарное состояние, соответствующее более высокому перенапряжению, достигалось в области высоких поляризаций при переходе от меньших к большим плотностям тока (кривая 1), а в области низких поляризаций — при переходе от больших к меньшим (кривая 2).

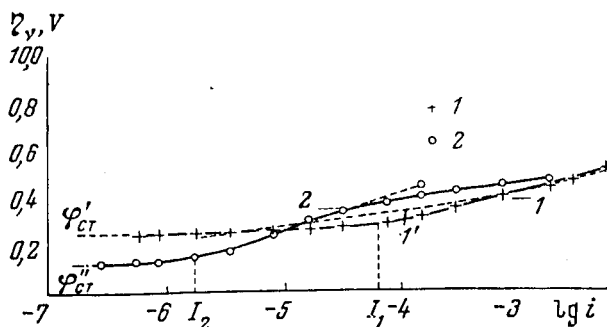


Рис. 3. Зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока в 1 N HCl: 1 — получена после продолжительной поляризации электрода высокой плотностью тока; 2 — после продолжительного выдерживания (40 мин.) электрода без тока; кривая 1' (пунктир) — получение сразу после снятия 1

На рис. 3 приведены поляризационные кривые, полученные в 1,0 N HCl. Как видно из рисунка, состоянию электрода, достигнутому в результате продолжительной поляризации его высокой плотностью тока, соответствует более низкое перенапряжение водорода, по сравнению с состоянием, устойчивым в отсутствие внешней поляризации. Судя по наблюдаемому при этом сдвигу стационарного потенциала ($\varphi_{ст}$), катодная поляризация сопровождается также еще более сильным увеличением скорости анодной реакции — ионизации атомов металла, т. е. активацией электродной поверхности.

Увеличение концентрации кислоты сопровождается заметным повышением устойчивости стационарного потенциала. В концентрированных растворах кислот (10,0 N H_2SO_4 и 6,0 N HCl) активация электрода катодной поляризацией и последующая пассивация его после выключения тока практически не наблюдались.

Учитывая отмеченную зависимость перенапряжения от времени, в дальнейшем сравниваются кривые, полученные быстрым измерением после продолжительной поляризации электрода высокой плотностью тока.

Растворы чистых кислот. В области высоких катодных поляризаций зависимость между плотностью тока и перенапряжением водорода в этих растворах соответствует известному уравнению Тафеля (рис. 4 и 5); для раствора 1,0 N H_2SO_4 экспериментальные результаты удовлетворяют этому уравнению с постоянными a и b , равными, соответственно, 0,820 и 0,135 В. Как видно из данных табл. 1 и рис. 5, увеличение концентрации кислоты сопровождается снижением перенапряжения.

Таблица 1

Кислоты	Концентрация, г-экв/л	Наклон тафелевской прямой	Перенапряжение, V, при $i=1$ mA/cm ²	$\varphi_{ст.}$ относит. н. в. э.	Тон саморазтворения, A/cm ²
H ₂ SO ₄	0,01	0,135	0,560	-0,335	$2,5 \cdot 10^{-6}$
	0,10	0,135	0,432	-0,240	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	1,00	0,135	0,410	-0,249	$2,5 \cdot 10^{-5}$
	10,00	0,100	0,367	-0,284	$2,5 \cdot 10^{-4}$
HCl	1,00	0,130	0,430	-0,235	$3,5 \cdot 10^{-5}$
	6,00	0,135	0,500	-0,325	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Для плотности тока, равной 1 mA/cm², зависимость между перенапряжением и pH раствора в этом случае может быть выражена уравнением (1)

$$\eta = 0,420 + 0,06 \text{ pH.} \quad (1)$$

В области малых и средних концентраций переход от серной к соляной кислоте не сопровождается заметным изменением величины перенапряже-

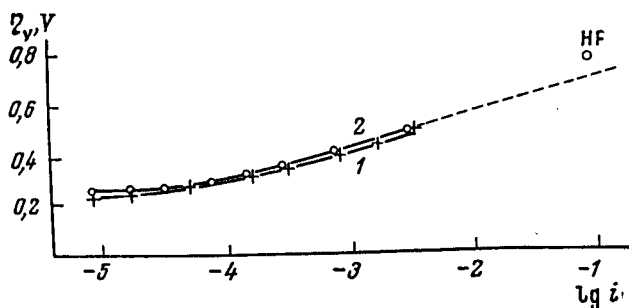


Рис. 4. Перенапряжения водорода в 1,0 N растворах кислот: 1 — серной, 2 — соляной. Точка, помеченная HF, соответствует скорости саморазтворения и стационарному потенциалу титана в 1,0 N HF (по данным [5])

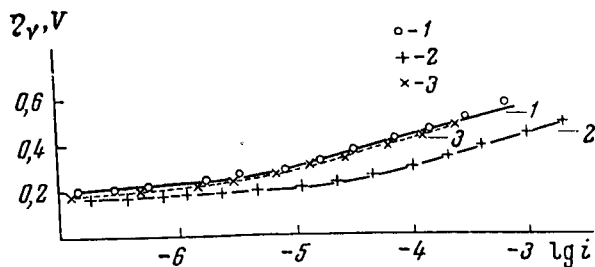


Рис. 5. Перенапряжение водорода в растворах серной кислоты различных концентраций: 1 — 0,01 N H₂SO₄; 2 — 0,1 N H₂SO₄; 3 — 0,01 N H₂SO₄ + 0,9 N K₂SO₄

ния водорода на титане. Как видно из таблицы, влияние природы кислоты делается заметным в концентрированных растворах.

Подкисленные растворы Na₂SO₄. Типичные поляризационные кривые в подкисленном растворе соли приведены на рис. 6. Кривая 1, состоящая из двух линейных участков, соединенных между

Таблица 2

Концентрация кислоты в исходном растворе	i_d , А/см ²	Смещение потенциала индикаторного Pt электрода	Концентрация щелочи в конечном растворе
0,100 N	$6,0 \cdot 10^{-3}$	0,600	0,044 N
0,010 N	$5,2 \cdot 10^{-4}$	0,530	0,014 N
0,001 N	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,470	0,0107 N

собой крутым перепадом, получена, как и ранее, после продолжительной катодной поляризации электрода и последующей замены раствора. Как видно из табл. 2, между концентрацией кислоты и плотностью тока (i_d), до которой простирается нижний линейный участок поляризационной кривой, наблюдается хорошее соответствие: десятикратному увеличению концентрации почти в точности соответствует десятикратное увеличение i_d .

В области плотностей тока, соответствующей положению перепада, потенциал электрода зависит от интенсивности перемешивания раствора: повышение скорости перемешивания сопровождается сдвигом потенциала в сторону положительных значений. Повышение плотности тока до значений, соответствующих положению верхнего линейного участка поляризационной кривой, приводит, однако, к исчезновению чувствительности потенциала к перемешиванию.

Кривая 2 получена в том же растворе, в котором производилась предварительная продолжительная поляризация электрода высокой

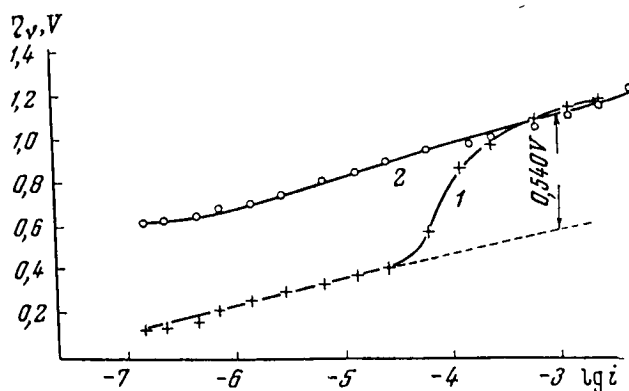


Рис. 6. Перенапряжение водорода в растворе
0,01 N H₂SO₄ + 0,99 N K₂SO₄

плотностью катодного тока. Как видно из рис. 6, в этом случае высокое перенапряжение сохраняется во всей исследованной области поляризаций.

Для того чтобы установить причину наблюдаемого различия в ходе этих кривых, в катодное пространство поляризационной ячейки был введен платинированный платиновый электрод, потенциал которого мог измеряться как относительно катодно поляризуемого титанового электрода, помещавшегося в той же ячейке, так и относительно такого же платинового электрода, помещавшегося в другом сосуде, отделенном крапом.

На рис. 7 приведена кривая, характеризующая кинетику нарастания разности потенциалов между двумя платиновыми электродами за время поляризации титанового электрода высокой плотностью катодного тока. Аналогичные кривые были получены для растворов с различной исходной

концентрацией ионов водорода. При этом было установлено, что чем выше эта концентрация, тем больше промежуток времени, предшествовавший быстрому росту потенциала. По своей величине конечная разность потенциалов между платиновыми электродами близка к перенапряжению на кривой 1 рис. 6.

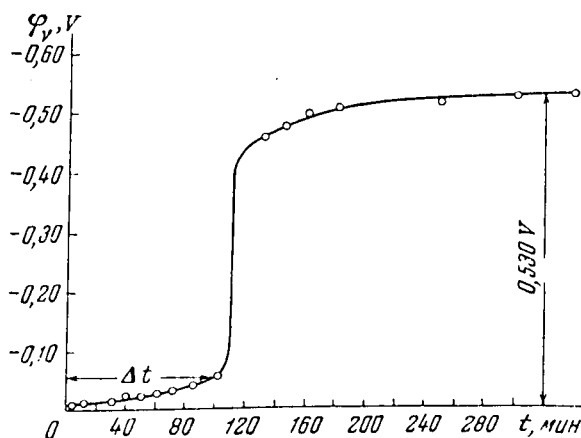


Рис. 7. Изменение разности потенциалов между платиновыми электродами за время поляризации титанового электрода постоянной плотностью катодного тока, равной $2,5 \cdot 10^{-3}$ А/см². Раствор 0,01 N H₂SO₄ + 0,99 N K₂SO₄

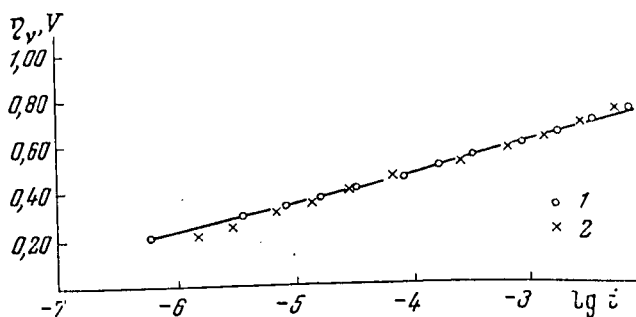


Рис. 8. Перенапряжение водорода в растворе 0,01 N KOH + 0,99 N K₂SO₄: 1 — данные, соответствующие кривой 2 рис. 6, после приведения их к тому же потенциалу

Как показал анализ раствора (титрование), такое значительное смещение потенциала индикаторного платинового электрода вызывается изменением pH раствора катодного пространства.

В опыте, результаты которого представлены кривой рис. 7, такое изменение достигло почти 9 единиц pH, т. е. за время почти шестичасовой поляризации титанового электрода катодным током $2,5 \cdot 10^{-3}$ А/см² раствор в катодном пространстве из 0,01 N по кислоте превратился в 0,0107 N по щелочи.

Щелочные растворы Na₂SO₄. В щелочных растворах зависимость между перенапряжением и плотностью тока также выражается тафелевскими прямыми с наклонами 0,125 — 0,130 (рис. 8). Как видно из рис. 8, изменение перенапряжения с pH раствора в этом случае полностью компенсируется соответствующим изменением потенциала обратимого водородного электрода: десятикратное увеличение концентрации

щелочи приводит к снижению перенапряжения на величину, близкую к 0,058 В. Для плотности тока, равной 1 мА/см², эта зависимость может быть выражена уравнением (2):

$$\eta = 1,430 + 0,06 \text{ pH.} \quad (2)$$

Кинетика спада перенапряжения. Кинетика изменения перенапряжения во времени после выключения поляризующего тока была исследована нами только в щелочных растворах. В кислых растворах скорость этого изменения была настолько велика, что измерить ее при помощи примененной нами методики не представлялось возможным.

На рис. 9 экспериментальная кривая (кривая 1) сопоставлена с кривой, рассчитанной при помощи известного уравнения спада [6], вывод которого предполагает наличие тафелевской зависимости между скоростью выделения водорода и потенциалом (кривая 2):

$$\eta_t = \eta_0 - b \lg \left(1 + \frac{2,3 i_0 t}{C b} \right), \quad (3)$$

где η_0 — исходное значение перенапряжения, η_t — перенапряжение в момент времени t , C — емкость двойного электрического слоя электрода, b — постоянная, численно равная наклону тафелевской прямой, и i_0 — плотность тока, которой поляризовался электрод перед размыканием цепи.

Использованные в этих расчетах величины коэффициента b и емкости двойного слоя C , были приняты равными, соответственно 0,12 В и 100 $\mu\text{F}/\text{см}^2$. Величина коэффициента b определялась по наклону тафелевской прямой, полученной быстрым измерением. Для оценки величины емкости были проведены специальные измерения при помощи переменного тока высокой частоты [7]. При этом было установлено, что в интересующем нас интервале потенциалов величина дифференциальной емкости имеет значение, лежащее между 50 и 150 $\mu\text{F}/\text{см}^2$.

Как видно из рис. 9, спад перенапряжения водорода на титановом электроде осуществляется с заметно меньшей скоростью, чем это следует из расчета по уравнению (3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для растворов серной кислоты полученные нами данные о величине перенапряжения водорода на титане при плотности тока, равной 1 мА/см², удовлетворительно совпадают с данными [3], хотя эти авторы приводят заметно более высокие значения наклонов тафелевских прямых, чем это следует из результатов наших измерений. Однако, в отличие от данных указанных авторов, в наших опытах тафелевская зависимость между током и перенапряжением сохраняется во всех исследованных растворах, в том числе и в концентрированном растворе HCl. Эти расхождения вызваны, по-видимому, тем, что приведенные в работе [3] данные для раство-

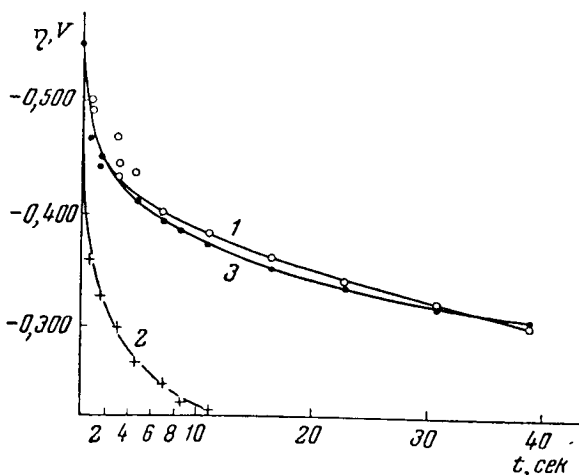


Рис. 9. Кинетика изменения перенапряжения во времени после выключения поляризующего тока (i_0), равного $1,98 \cdot 10^{-4}$ А/см², в растворе 0,01 N KOH + 0,99 N K₂SO₄; 1 — результаты эксперимента; 2 — расчет по уравнению (3); 3 — расчет по уравнению (3) для плотности тока $1,1125 \cdot 10^{-5}$ А/см²

ров HF и концентрированного раствора HCl , в которых, судя по результатам этих авторов, вместо логарифмической наблюдается линейная зависимость, относится к потенциалам, близким к соответствующим стационарным значениям. Такое предположение вполне оправдано, поскольку плотности тока, при которых проводились поляризационные измерения в [3] (от 1 до 200 мА/см^2), были сравнимы со скоростями растворения титана в растворах HF [8] (от 5 до 600 мА/см^2) и значительно превышали скорости растворения этого металла в других исследованных электролитах, в том числе и в H_2SO_4 (10^{-5} А/см^2).

Как видно из приведенных нами данных, отклонение поляризационной кривой от тафелевского типа зависимости вблизи стационарного потенциала наблюдалось во всех исследованных нами растворах. Однако, как ранее

было показано для никелевого электрода [9], такое отклонение не связано с изменением истинной зависимости скорости выделения водорода от потенциала, а является следствием протекания, со сравнимой скоростью, реакции ионизации атомов электродного металла. Выделение водорода (H_2) происходит в этом случае не только за счет протекания катодного тока I_k , но и за счет указанной анодной реакции I_{Me} .

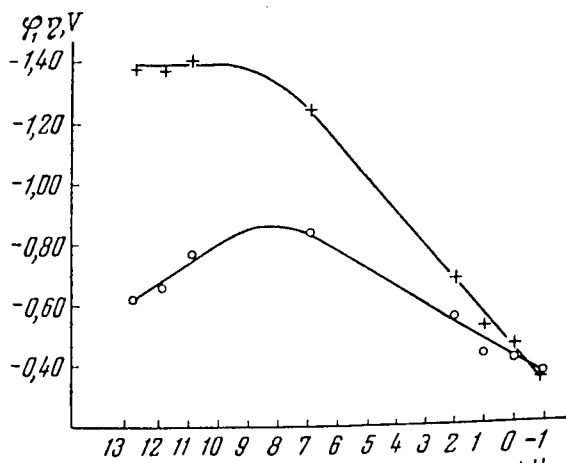


Рис. 10. ○ — зависимость перенапряжения водорода (при $i = 1 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$) от pH раствора; × — зависимость потенциала (относительно н. в. э.) при постоянной плотности тока, равной $1 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$ от pH раствора

$$I_{\text{H}_2} = I_k + I_{\text{Me}}. \quad (4)$$

Если скорости каждой из этих реакций (I_{H_2} и I_{Me}) меняются с потен-

циалами, по экспоненциальному закону, то при значениях, близких к стационарному, зависимость внешнего тока от потенциала должна быть близкой к линейной.

Судя по наблюдаемой зависимости перенапряжения от величины pH (рис. 10), в кислых растворах электролитов выделение водорода осуществляется за счет разряда соответствующих ионов, а в щелочных — за счет разряда молекул воды.

В подкисленных растворах солей протекание реакции за счет разряда ионов H_3O^+ наблюдается только в области сравнительно невысоких поляризаций. Как видно на рис. 6, при плотностях тока, соответствующих положению нижнего линейного участка поляризационной кривой, перенапряжение водорода в таком растворе не отличается от перенапряжения в растворе чистой кислоты с той же самой концентрацией ионов H^+ . В присутствии соли, однако, обеднение приэлектродного слоя раствора разряжающимися ионами и переход процесса в область диффузионной кинетики начинаются при значительно меньших плотностях тока, чем в растворах чистой кислоты. Такое различие является вполне закономерным, поскольку перенос тока к катоду осуществляется в этом случае не только ионами водорода, но и катионами нейтральной соли.

Начало концентрационной поляризации по ионам водорода обуславливает отклонение поляризационной кривой от первоначального линейного хода, которое наступает при тем меньшей плотности тока, чем меньше

концентрация кислоты в исходном растворе (табл. 2). Вызываемый концентрационной поляризацией быстрый рост потенциала с плотностью тока продолжается до достижения значения, при котором делается возможным протекание другой электродной реакции — выделения водорода за счет разряда молекул воды со сравнимой скоростью. Процесс из области диффузионной снова переходит в область истинной кинетики. Дальнейшее изменение потенциала с плотностью тока осуществляется в соответствии с кинетикой новой реакции. Как видно на рис. 8, верхний линейный участок поляризационной кривой, полученной в подкисленном растворе соли, практически совпадает (при сопоставлении относительно одного и того же потенциала) с поляризационной кривой, полученной в щелочном растворе.

Выделение водорода за счет молекул воды сопровождается образованием у поверхности катода ионов OH^- , в количестве, эквивалентном количеству ионов Na^+ , подводимых к поверхности током. Это приводит к изменению величины pH сперва в приэлектродном слое раствора, а затем и в его объеме.

Для понимания механизма выделения водорода в щелочных растворах интересным представляется рассмотреть результаты исследования кинетики спада перенапряжения.

Различие между вычисленной и опытной скоростями спада показывает, что эффективный ток спонтанного разряда двойного слоя имеет более низкое значение по сравнению с величиной, определяемой из тафелеской прямой, с наклоном 0,12, проходящей через точку с координатами i_0 и η_0 . Действительно, как видно на рис. 9, экспериментальная кривая спада удовлетворительно совпадает с кривой, рассчитанной по уравнению (3) с использованием величины i_0 , равной $1,1125 \cdot 10^{-5}$ вместо $1,98 \cdot 10^{-4}$ А/см², которой в действительности поляризовался электрод перед замыканием цепи.

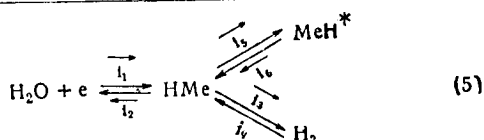
Уменьшение тока спонтанного разряда свидетельствует о существовании анодной реакции, за счет протекания которой частично компенсируется потеря электродной поверхностью отрицательного заряда. В условиях наших опытов такой реакцией могла быть только ионизация атомарного водорода. Если скорость этой реакции при данном потенциале имеет значение, равное i_a , а скорость разряда молекул воды i_k , тогда эффективный ток спонтанного разряда двойного слоя будет определяться соотношением:

$$i^* = i_k - i_a.$$

Очевидно, что протекание этой реакции должно свидетельствовать не только о наличии на поверхности металла адсорбированного водорода, но и о зависимости концентрации этого водорода от потенциала. Следовательно, из полученных данных необходимо сделать вывод, что в щелочных растворах смещение потенциала в сторону отрицательных значений сопровождается увеличением содержания водорода на поверхности титана. Этот вывод согласуется с результатами экспериментальных наблюдений. Действительно, как видно на рис. 11, на котором сопоставлены одинаковые по интервалу потенциалов участки кривых спада, соответствующих различным исходным значениям плотностей тока и потенциалов, смещение потенциала предварительной поляризации в сторону отрицательных значений сопровождается заметным уменьшением скорости спада перенапряжения.

Из приведенных нами данных следует, что при спонтанном спаде перенапряжения разряд протонодоноров осуществляется с заметно меньшей эффективной скоростью, чем при снятии поляризационной кривой. Для объяснения такого расхождения требуется более детальное рассмотрение механизма процесса.

Учитывая изложенное выше, выделение водорода на титане в щелочных растворах можно представить следующей схемой:



где $\overrightarrow{i_5}$ — скорость накопления водорода на поверхности металла, $\overrightarrow{i_3}$ — скорость перехода адсорбированных атомов в молекулы при помощи одного из возможных механизмов. Пусть

$$\overrightarrow{i_1} - \overleftarrow{i_2} = I_k, \quad \overrightarrow{i_3} - \overleftarrow{i_4} = I_p \quad \text{и} \quad \overrightarrow{i_5} - \overleftarrow{i_6} = I_{\text{MeH}^*}.$$

В зависимости от направления изменения поляризации и ее продолжительности могут наблюдаться различные соотношения между величинами I_p и I_{MeH^*} . В первый момент после сдвига потенциала в сторону

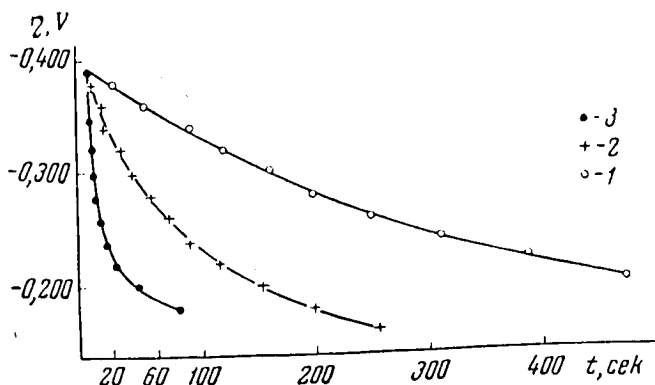


Рис. 11. Изменение перенапряжения во времени после выключения поляризующего тока в растворе 0,01 N KOH + 0,99 N K₂SO₄ для различных исходных плотностей тока (i_0): 1 — $i_0 = 7,65 \cdot 10^{-3}$ A/cm²; 2 — при $1,98 \cdot 10^{-4}$ A/cm²; 3 — $i_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ A/cm². Принято, что при $\eta_t = 0,390$, $t_s = 0$.

отрицательных значений, увеличивающего емкость электрода относительно водорода, выделяющиеся атомы H будут расходоваться не только на образование соответствующих молекул, но и на пополнение запасов водорода в металле

$$I_k = I_p + I_{\text{MeH}^*}. \quad (6)$$

Насыщение поверхности металла должно сопровождаться уменьшением величины I_{MeH^*} , так что в стационарных условиях скорость выделения молекулярного водорода должна соответствовать величине пропускаемого тока.

Сдвиг потенциала в сторону положительных значений, уменьшающий емкость электрода относительно поглощенного водорода, должен сопровождаться изменением знака I_{MeH^*} : приближение к стационарному состоянию, отвечающему новому значению потенциала, будет сопровождаться в этом случае уменьшением концентрации водорода в металле. Выделение молекулярного водорода должно при этом происходить не только за счет атомов, образующихся в результате разряда протонодонора, но и за счет атомов, освобожденных металлом:

$$I_p = I_k + I_{\text{MeH}^*}. \quad (7)$$

Вследствие этого, в отличие от стационарных условий, в процессе спада перенапряжения скорость выделения молекулярного водорода будет превосходить поляризующий ток.

Освобождаемые металлом атомы водорода могут или рекомбинировать и десорбироваться с поверхности титана в виде молекул H_2 , или ионизоваться и перейти в раствор в виде иона. Как было указано выше, ионизация неизбежно должна приводить к уменьшению тока спонтанного разряда двойного слоя и, следовательно, к замедлению спада. Таким образом степень влияния десорбируемого водорода на скорость спада перенапряжения должна, по-видимому, зависеть не только от общего его количества, но также и от соотношения между скоростями отдельных стадий процесса. В том случае, когда скорость рекомбинации водородных атомов значительно превосходит скорость их ионизации, основная часть десорбируемого водорода, не успев ионизоваться, покинет поверхность в виде молекул H_2 и, следовательно, не будет оказывать заметного влияния на скорость спада. При обратном соотношении скоростей тех же стадий основная часть десорбируемого водорода, не успев рекомбинировать, будет переходить в раствор в виде ионов и тем самым тормозить спад перенапряжения.

Если судить по кинетике спада, можно прийти к выводу, что на титане скорость рекомбинации водородных атомов протекает относительно медленно.

Для понимания электрохимического поведения титана в области катодных поляризаций необходимо учитывать зависимость состояния его поверхности от потенциала и состава раствора. Наличие такой зависимости связано, по-видимому, с адсорбционно-химическим взаимодействием электродной поверхности с компонентами раствора и продуктами реакции, приводящим к изменению энергии адсорбции и перенапряжения водорода. Можно предположить, в частности, что в щелочных растворах изменение перенапряжения во времени в области высоких поляризаций обуславливается уменьшением энергии адсорбции водорода по мере насыщения им верхних слоев электродного металла.

Иное объяснение должно быть дано эффектам, наблюдаемым в области низких поляризаций, где рост перенапряжения имеет место при переходе от больших к меньшим плотностям тока. Можно предположить, что уменьшение энергии адсорбции водорода вызывается в этом случае адсорбционно-химическим взаимодействием титана с кислородом воды или ионами OH^- . Как видно из данных, полученных в кислых растворах обычных концентраций, такое взаимодействие сопровождается не только повышением перенапряжения водорода, но и еще более сильным торможением скорости анодной реакции — ионизации атомов титана. Последующая активация поверхности может быть вызвана в этом случае не только продолжительной катодной поляризацией электрода, но и повышением концентрации кислоты [10]. Причем, судя по поведению стационарного потенциала, повышение концентрации может приводить к значительно большей активации, чем предварительная поляризация катодным током.

Для того чтобы это было понятным, напомним, что приведенные в табл. 1 значения стационарных потенциалов и токов саморастворения относятся в каждом случае к активному состоянию, достигнутому после предварительной поляризации электрода высокой плотностью катодного тока. Очевидно, что если бы это состояние поддерживалось одинаковым для всех растворов, то повышение концентрации кислоты, сопровождающееся увеличением скорости выделения водорода, должно было бы приводить к смещению $\varphi_{ст}$ в сторону положительных значений. Это в действительности и наблюдается в растворах с концентрацией ниже 1,0 N. Как видно из табл. 1, переход от 0,01 к 0,10 N H_2SO_4 приводит к повышению $\varphi_{ст}$ от $-0,335$ до $-0,240$ V. Последующее повышение концентрации до 1,0 и 10,0 N приводит, однако, к сдвигу $\varphi_{ст}$ в сторону отрицательных значений, соответственно до $-0,249$ и $-0,284$ V при одновременном увеличении тока саморастворения.

Активирование титана заключается, по-видимому, в вытеснении с его поверхности адсорбированных ионов OH^- или кислорода воды, повышаю-

щих перенапряжение анодной реакции или, что одно и то же, пассивирующих металлы. В первом случае (при катодной полиризации) это достигается за счет электростатического выталкивания их из поверхностного слоя в результате повышения отрицательного заряда металлической поверхности, а во втором — за счет адсорбционного вытеснения анионами кислоты.

Влияние природы аниона проявляется значительно сильнее на реакции ионизации атомов титана, чем на реакции выделения водорода. Как видно из рис. 4, точка, соответствующая скорости саморастворения и стационарному потенциалу титана, в 1,0 *N* HF очень близка по своему положению к экстраполированному продолжению кривых перенапряжения, полученных в 1 *N* растворах H₂SO₄ и HCl. Это означает, что наблюдаемое увеличение скорости самопроизвольного растворения титана при переходе от соляной и серной к фтористоводородной кислоте полностью обуславливается увеличением скорости анодной реакции. Такой вывод согласуется также с результатами, полученными нами в растворах соляной кислоты. Как видно из табл. 1, переход от 1,0 к 6,0 *N* HCl, сопровождающийся заметным увеличением скорости саморастворения титана, в то же время приводит не к понижению, а к некоторому повышению перенапряжения водорода.

По знаку этого эффекта поведение титанового электрода аналогично поведению железного электрода [11], на котором адсорбирующиеся галогенидные ионы также повышают перенапряжение водорода в кислых растворах. В то же время известно, что адсорбция тех же анионов на ртути [12] приводит к понижению перенапряжения. Свинцовый и кадмиевый электроды [13, 15], на которых можно наблюдать как понижение, так и последующее повышение перенапряжения водорода адсорбируемыми анионами, занимают промежуточное положение между железным и ртутным электродами.

Наблюдаемое различие в знаках эффекта свидетельствует, по-видимому, о том, что изменение скорости выделения водорода адсорбирующимися анионом может вызываться двумя причинами: изменением характера распределения потенциала в поверхностном слое, приводящим к понижению перенапряжения ($\Delta\eta_\phi$), и снижением энергии адсорбции водорода [16], приводящим к повышению перенапряжения [17] ($\Delta\eta_{\text{адс}}$). Суммарный эффект должен, по-видимому, складываться из этих двух:

$$\Delta\eta = \Delta\eta_\phi + \Delta\eta_{\text{адс}}. \quad (8)$$

Очевидно, что на металлах типа ртути, на которых энергии адсорбции водорода и без того мала, второй член правой части уравнения ($\Delta\eta_{\text{адс}}$) должен быть близок к нулю; в этом случае единственной причиной изменения перенапряжения при адсорбции анионов должно быть изменение строения двойного слоя на границе раздела металл—раствор. На металлах, хорошо адсорбирующих водород, таких, в частности, как железо и титан, уменьшение энергии адсорбции водорода, имеет, по-видимому, решающее значение.

ВЫВОДЫ

1. Измерено перенапряжение водорода на титане в интервале плотностей тока от 10^{-2} до 10^{-7} А/см² и в области pH от — 1 до 14.

2. Во всех исследованных растворах зависимость скорости реакции от потенциала выражается тафелевскими прямыми с наклонками 0,100—0,140 V. Наблюдаемый в некоторых случаях переход от тафелевской к линейной зависимости между током и потенциалом вызывается положением анодной реакции — растворения электродного металла — и не связан с изменением истинной зависимости скорости выделения водорода от потенциала.

3. В кислых растворах скорость выделения водорода при постоянном потенциале прямо пропорциональна концентрации ионов H_3O^+ , а в щелочных не зависит от величины pH. Сделан вывод, что в щелочных растворах донорами протонов являются молекулы H_2O .

4. В подкисленных растворах солей, в зависимости от плотности тока, реакция может протекать как за счет разряда ионов H_3O^+ (низкие плотности тока), так и за счет разряда молекул H_2O (высокие плотности тока). Показано, что резкий сдвиг потенциала в отрицательную сторону, наблюдаемый в этом случае при наступлении концентрационной поляризации по ионам H_3O^+ , продолжается только до достижения значения, при котором скорость выделения H_2 за счет молекул H_2O делается сравнимой со скоростью разряда ионов H_3O^+ .

5. Судя по кинетике спада перенапряжения после выключения поляризующего тока, на поверхности титана в щелочных растворах содержится заметное количество адсорбированного водорода, концентрация которого возрастает по мере смещения потенциала в сторону отрицательных значений.

6. Показано, что состояние поверхности титанового электрода в области катодной поляризации зависит от потенциала и состава раствора. Смещение потенциала в сторону отрицательных значений, повышение концентрации кислоты, а также переход от серной к соляной и фтористоводородной кислотам сопровождается заметной активацией поверхности титана.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
20.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. D. McQuillan, Journ. Inst. Metals, **79**, 371, 1951.
2. N. Hackerman, C. D. Hall. Journ. Electrochem. Soc., **101**, 321, 1954.
3. M. E. Straumanis, S. T. Shih, A. W. Schlahten, Journ. Phys. Chem., **59**, 317, 1955.
4. Я. И. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, **27**, 1344, 1953.
5. M. E. Straumanis, P. S. Chen, Journ. Electrochem. Soc., **98**, 234, 1951.
6. А. Н. Фрумкин, Acta phys.-chim. URSS, **18**, 23, 1943.
7. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **22**, 925, 1948.
8. M. E. Straumanis, P. S. Chen, Corrosion, **7**, 229, 1951.
9. Я. И. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, ДАН, **33**, 446, 1941.
10. D. Schlahten, J. S. Smatko, Journ. Electrochem. Soc., **99**, 417, 1952.
11. З. А. Иофа и Л. А. Медведева, ДАН, **69**, 213, 1949.
12. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Ручинский, Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, **18**, 1105, 1939.
13. Я. И. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Журн. физ. химии, **21**, 581, 1947; **29**, 435, 1955.
14. Н. Я. Бунэ и Я. И. Колотыркин, ДАН, **100**, 495, 1955.
15. Я. И. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, **25**, 1355, 1951.
16. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chem. URSS, **3**, 791, 1935.
17. А. И. Фрумкин и Э. А. Айказян, ДАН, **100**, 315, 1955.

THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TITANIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ELECTROLYTES

I. HYDROGEN OVERPOTENTIAL ON TITANIUM

Ya. M. Kolotyrkin and P. S. Petrov

Summary

1) Hydrogen overpotential measurements on titanium were made over a wide range of current densities (from 10^{-2} to 10^{-7} A/cm²) and pH values (from — 1 to 14).

2) In all the solutions investigated the dependence of the reaction rate on the potential follows the Tafel expression with slopes of the lines 0.100—0.140. Deviation from this relationship is observed only at potentials close to the steady-state value, not connected with changes in the actual dependence of the rate of hydrogen evolution on the potential.

3) In acid solutions the rate of hydrogen evolution at constant potential is directly proportional to the hydrogen ion concentration, whereas in alkaline solutions it is independent of the pH. It is assumed that in alkali solutions the proton donors are the water molecules.

4) The kinetics of hydrogen evolution in acidified salt solutions have been examined. It has been shown that on the occurrence of concentration polarization with respect to the hydrogen ions, the increase in potential in the negative direction continues until a value is reached at which hydrogen evolution at the expense of water molecules occurs at commensurable rates. The process reverts from one in the domain of diffusion kinetics to one of true kinetics.

5) The rate of drop in overpotential after shutting off the polarizing current has been measured for alkaline solutions. It was shown that in alkaline solutions the titanium surface contains noticeable amounts of adsorbed hydrogen, the concentration of which increases with shift in the potential toward the negative.

6) It was shown that for a proper understanding of the electrochemical behavior of titanium in the domain of cathodic polarization, account must be taken of the dependence of the state of its surface on the potential and on the solution contents. A negative shift in potential, an increase in the acid concentration and also (for concentrated solutions) the change from sulfuric to hydrochloric or hydrofluoric acids is accompanied by marked activation of the titanium surface.
