

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. БАЛАШОВА и Б. Н. КАБАНОВ

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ
В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 11 III 1958)

Имеющиеся в настоящее время немногочисленные литературные данные указывают на сильную зависимость электрохимического поведения циркония от состава раствора. Химическая стойкость циркония, по литературным данным, весьма велика в соляной кислоте, хлористом натрии, а также в растворах щелочей ⁽¹⁾. Исследование анодного растворения циркония в азотной кислоте показало, что цирконий пассивируется в этом растворе, причем свойства образующихся окисных пленок, состоящих из моноклинического ZrO_2 , зависят от концентрации раствора ⁽²⁾. В нейтральных растворах хлористого натрия ⁽³⁾ цирконий при анодной поляризации не пассивируется, — наоборот, наблюдается его полное разрушение. Кривая перенапряжения водорода имеет два перегиба, верхний из которых (пл. т. $3 \cdot 10^{-4}$ а/см²) объяснен ионизацией кислорода. В нейтральном растворе сульфата натрия цирконий при анодной поляризации (пл. т. 10^{-4} — 10^{-5} а/см²) легко пассивируется.

В настоящей работе исследовалось катодное и анодное поведение циркония, а также изменение потенциала его без тока во времени в 1N H_2SO_4 при 25°.

Опыты проводились с палочкой циркония (чистота 99,99%) в стеклянном герметическом приборе. Перед каждым опытом электрод зачищался влажным кварцевым порошком и после быстрого обмывания дважды перегнанной водой опускался в раствор, непрерывно перемешиваемый азотом, очищенным от кислорода пропусканием над медным катализатором. После установления постоянного значения потенциала измерялось перенапряжение водорода на цирконии, начиная от больших плотностей тока, чтобы восстановить способные растворяться окислы, имеющиеся на поверхности. Величина плотности тока изменялась через каждые 1—2 минуты в интервале от 1 — $3 \cdot 10^{-3}$ до 5 — $6 \cdot 10^{-7}$ а/см², считая на видимую поверхность. После достижения величины потенциала, близкой к стационарной, сразу включалась анодная поляризация и сначала при увеличении плотности тока, а затем при ее уменьшении снимались анодные кривые тем же способом. После этого на анодно-окисленном электроде вновь снималась кривая перенапряжения водорода, начиная от малых плотностей тока к большим.

Полученные результаты показывают, что окисная пленка, образующаяся на поверхности циркония при длительном пребывании его на воздухе, смещает стационарный потенциал в положительную сторону. Так, на цирконии, длительно находившемся на воздухе и не зачищенном перед опытом, потенциал имеет величину —0,17 ÷ —0,19 в (против нормального водородного электрода), на зачищенном на воздухе цирконии —0,2 ÷ —0,3 в. Потенциал циркония в серной кислоте медленно устанавливается во времени, что показано на рис. 1.

Как видно из этого рисунка, смещение потенциала особенно велико для электрода, длительно находившегося на воздухе (рис. 1, 1): конечная вели-

чина потенциала для такого электрода равна 0,12 в, т. е. на 0,3 в положительнее начальной величины. Для зачищенных электродов (рис. 1, 3) смещение в положительную сторону составляет 0,10—0,16 в. Окисленный на воздухе

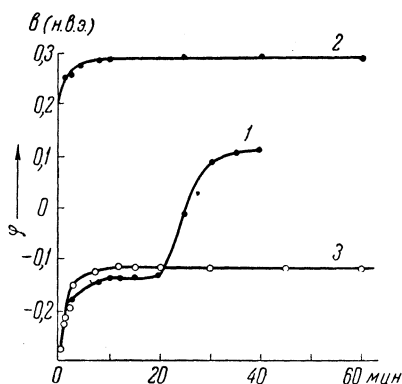


Рис. 1. Изменение потенциала циркония во времени. 1 — после выдержки на воздухе, 2 — после выдержки в растворе серной кислоты, 3 — зачищенный электрод

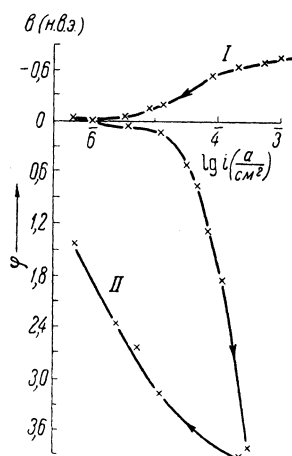


Рис. 2. Кривые катодной (I) и анодной (II) поляризации циркония в 1 N H_2SO_4

электрод, находившийся после этого в серной кислоте, а затем снова вынутый на воздух, приобретает в 1 N H_2SO_4 наиболее положительный потенциал, быстро устанавливающийся во времени (рис. 1, 2). Смещение первоначального потенциала зачищенных и незачищенных электродов из циркония в 1 N растворе H_2SO_4 во времени в положительную сторону указывает на процесс окисления (пассивации) циркония в этом растворе.

При катодной и анодной поляризации циркония в 1 N H_2SO_4 обнаруживаются закономерности, указывающие на большое влияние окисных пленок. Кривые анодной и катодной поляризации на зачищенном цирконии изображены на рис. 2. Расхождение между кривыми в параллельных опытах в катодной области достигает $-0,1$ в, а в области анодной пассивации — несколько десятых вольта. На катодных кривых наблюдается перегиб в области потенциалов от $-0,6$ в до $-0,2$ в. По обе стороны от перегиба кривая перенапряжения водорода подчиняется уравнению Тафеля.

Перегибы, как известно, наблюдались на кривых перенапряжения водорода на ряде металлов ⁽⁴⁾ при медленном способе снятия кривых. Эти перегибы объясняются тем, что при прохождении потенциала через точку, лежащую несколько отрицательнее точки нулевого заряда металла, изменяются его адсорбционные свойства; при наличии адсорбции анионов перенапряжение водорода ниже, чем в ее отсутствие. В литературе нет данных о нулевой точке циркония. По работе выхода электрона можно ожидать, что нулевая точка циркония должна лежать около -1 в, поэтому наблюдаемый нами перегиб, вероятно, надо объяснить приближением к нулевой точке, сильно смещенной под влиянием адсорбции кислорода в положительную сторону.

При анодной поляризации цирконий в серной кислоте сильно пассивируется, начиная с очень малых плотностей тока ($1-2 \cdot 10^{-5}$ а/см²). При плотности тока выше 10^{-4} а/см² образуется пленка, имеющая эффективное омическое сопротивление порядка десятков ом (определение производилось с помощью постоянного тока). Эта пленка имеет золотистый цвет. При обратном ходе кривой анодной поляризации наблюдается большой гистерезис. Активация происходит, очевидно, за счет растворения фазовых окислов циркония в серной кислоте и уменьшения скорости их образования на электроде при

снижении анодной поляризации, аналогично тому, как в случае железного электрода (⁵). Экстраполяцией катодных и анодных кривых при плотностях тока меньше 10^{-5} а/см² можно получить величину тока саморастворения циркония в 1N H₂SO₄, равную $2 \cdot 10^{-6}$ а/см².

Окисная пленка, получаемая на цирконии при анодном окислении, уменьшает скорость выделения водорода на цирконии. Повышенное перенапряжение

водорода при наличии на поверхности металла окисной пленки было ранее обнаружено для железа (⁶) и магния (⁷) только в щелочных растворах. На рис. 3 приведены кривые перенапряжения водорода на зачищенном (кривая 1) и анодно окисленном цирконии (кривая 2). Как видно из рис. 3, скорость выделения водорода на анодно окисленном цирконии примерно в 10 раз меньше, чем на зачищенном. Перегиб на кривой 2 перенапряжения водорода также сдвинут в сторону меньших плотностей тока. При больших плотностях тока различие между кривыми уменьшается,

очевидно, за счет дальнейшего растворения окислов и замедления их образования.

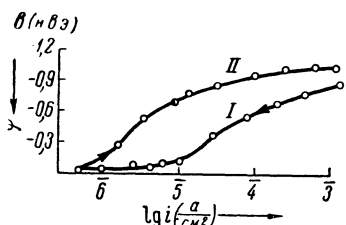


Рис. 3. Перенапряжение водорода на зачищенном (I) и анодно окисленном цирконии (II)

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
7 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. F. Joffe, J. Metals, № 7, 6 (1949); Э. И. Керг, ЖПХ, 10, № 10—11, 1931 (1937); Donald, Taylor, Ind. and Eng. Chem., 42, 639 (1950); A. E. Gola, Goldon, Ind. and Eng. Chem., 41, 1668 (1949). ² R. D. Heish, W. E. Ratter, J. Electrochem. Soc., 100, № 12, 531 (1953). ³ Н. Наскерман, В. С. Олин, J. Electrochem. Soc., 101, № 8, 419 (1954). ⁴ З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский, Ф. Чистяков, ЖФХ, 13, 1105 (1939); Я. М. Колотыркин, Н. Я. Буне, ЖФХ, 21, 581 (1947). ⁵ К. Ф. Вонhöффер, U. F. Франск, Zs. Electrochem., 55, 180 (1951) ⁶ С. А. Розенцвейг, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 22, 513 (1948). ⁷ Е. В. Барелко, Б. Н. Кабанов, ДАН, 90, 1059 (1953).