

Галина ТАТАРЧЕНКО¹, Константин ЧЕРКАС²

КОЛЕБАНИЯ ПРЕДЕЛЬНОГО ТОКА В РЕАКЦИЯХ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ОЗОНИРУЕМОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

¹ Северодонецкий технологический институт

Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля,

пр. Советский 59а, Северодонецк 93406, Украина

E-mail: tgo2003cor@rambler.ru тел. (06452)290-23

² Северодонецкое государственное производственное предприятие «Объединение «Азот»,

ул. Пивоварова 5, Северодонецк 93412, Украина

Galina TATARCHENKO¹, Konstantin CHERKAS²

VIBRATIONS OF CURRENT LIMITED IN REACTIONS OF DISSOLUTION OF METALS IN THE OZONIZED SULPHURIC ACID

¹ Severodonetsk technological institute

of the East-Ukrainian national university of a name of Vladimir Dal,

Soviet avenue, 59 a, 93406, Severodonetsk, Lugansk region,

E-mail: tgo2003cor@rambler.ru, (06452)290-23.

² Severodonetsk state production enterprise “Association Azot”

Pivovarov street 5, 93400, Severodonetsk

ABSTRACT

The high initial warmth of adsorption of oxygen, proper to small coverage's, will be instrumental in decomposition of ozone, in spite of its substantial stabilization, on a surface, multiplying concentration of molecular ozone. However at the increase of coverage of surface by the adsorbed oxygen, the warmth of its adsorption will diminish, and terms for stabilization of molecular ozone on a surface the same can be created. As cathode processes in presence oxygen and ozone are limited by diffusive processes at high speeds of change potentials ozone is directly adsorbed on the surface of platinum electrode at potentials < 0,7 V and stationary limited cathode currents are achieved, and at constant potentials the adsorbed oxygen instrumental in decomposition of ozone, that results in appearance of not stationary currents. The presence of ozone in a acid solution at low positive potentials leads to the increase of the concentrations of oxygen on the surface of electrode due to its disintegration, which strengthens chemical adsorption of oxygen and its renewal. Taking into account a large oxidizing-restoration potential (2,07 V) and considerably large energy of ozone adsorption, the probability interaction of metal with ozone becomes greater, than with oxygen at anodic polarization of electrode. The reason of occurrence of self-oscillations of corrosion system is the oxygen creating at certain potentials a non-uniform surface on the conductivity and changing hydrodynamical conditions in a layer about an electrode and in case of ozone in a greater degree.

KEY WORDS: ozone, solution of acetic acid, vibrations, adsorption, oxides film.

Для многих процессов растворения металлов в различных электролитах наблюдается динамическая нестабильность колебания тока или потенциала. Колебания тока, например, зафиксированы при растворении железа в двух областях потенциалов: одна в начале области предельного тока, другая – при переходе от активного состояния к пассивному [1]. Определено, что колебания тока возникают, когда IR-падение напряжения превышает критическое значение. Это критическое значение зависит от гидродинамических условий, свойственных данной системе в режиме близком к потенциостатическому. Несомненно, IR-падение оказывает влияние, прежде всего на потенциал в двойном электрическом слое, а отсюда - и на электродные процес-

сы. Авторы [2] установили, что коррозионно-электрохимическая система способна генерировать резонансные колебания, частота которых зависит от коррозионно-электрохимических свойств металла. В качестве колебательного контура функционирует металлический электрод в электролите. Частота колебаний коррозионно-электрохимического контура зависит от двойной емкости металла и поляризационного сопротивления.

Цель работы - определить природу возникающих колебаний предельного тока в реакциях растворения металлов в озонируемых растворах серной кислоты.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на Pt, Mo, Ni электродах в водных растворах 2% и 5% серной кислоты. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата П-5848 при скорости развертки 1,44 В/ч, при температуре 25° С. Образцы перед снятием поляризационных кривых катодно поляризовали 3 минуты током плотностью $i=10 \text{ A/m}^2$. Озонировали растворы путем пропускания через них озоно-воздушной смеси со скоростью 40 л/ч. Концентрация озона в газовой фазе составляла 10^{-4} моль/л. Электрод сравнения – хлорсеребряный (потенциалы пересчитаны по шкале н.в.э.). Потенциостатические измерения проводились с помощью IBM – совместного компьютера, снабженного АЦП-ЦАП ADDA-14 картой (производство FLYTECH technology Co., LTD) и устройством электронного масштабирования снимаемого сигнала, что дало возможность снимать и регистрировать быстропротекающие электрохимические процессы на рабочем электроде.

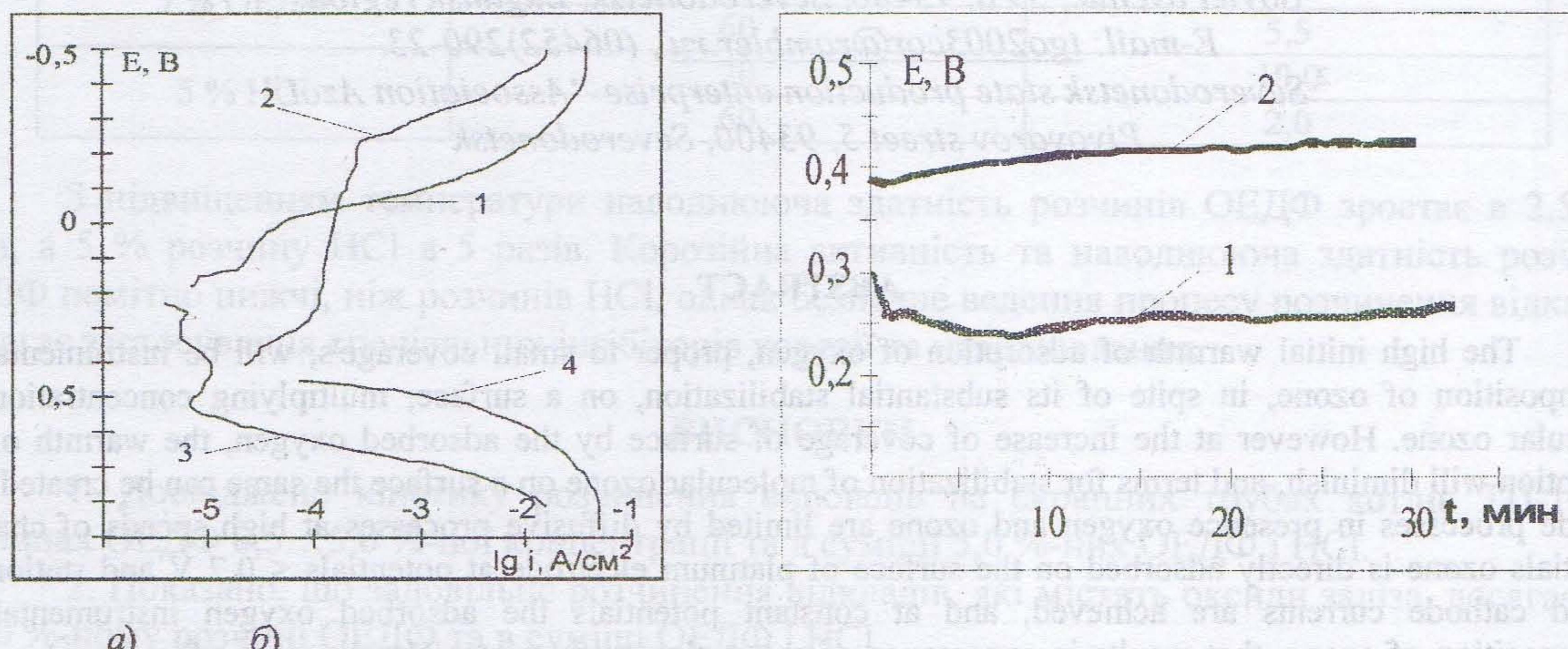


Рис. 1. Mo в 2 % H_2SO_4 а) поляризационные кривые - катодные (1, 2) и анодные (3, 4): 1, 3 – аэрированные, 2, 4 – озонируемые; б) изменение $E_{\text{кор}}$ во времени: 1 – аэрированная, 2 – озонированная.

Fig. 1. Mo in 2 % H_2SO_4 a) polarization curves - cathodes (1, 2) and anodes (3, 4): 1, 3 – aerated, 2, 4 – ozonized; b) change of E_{cor} in time: 1 – aerated, 2 – ozonized.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные кривые (рис.1), снятые при помощи потенциостата П-5848 не фиксируют наличие в коррозионно-электрохимической системе колебаний тока (рис. 1а) или потенциалов (рис. 1б). Согласно полученным кривым видно, что в неозонированном растворе 2%-ной серной кислоты на молибдене отрицательнее 0 В идет активно процесс выделения водорода, тафелевский b наклон равен 0,6. В озонированной среде согласно кривой 2 на рис. 1 выделение водорода идет на 0,23 В отрицательнее. Исходя из предложенного нами ранее механизма [3], возможно здесь происходит изменение pH в приэлектродном слое за счет образования на поверхности OH^\bullet :



восстанавливающихся до воды



что соответствует изменению pH на 4 единицы

На катодной кривой 1 (рис.1) фиксируется небольшой участок предельной плотности тока восстановления кислорода $i_{\text{пр}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ A/m}^2$, тогда как в присутствии озона (рис.1а, кривая 2) такой участок протяженностью около 0,5 В с большей плотностью тока $i_{\text{пр}} = 10^{-4} \text{ A/m}^2$. Очевидно, за счет восстановление кислорода, концентрация которого увеличивается при распаде озона:

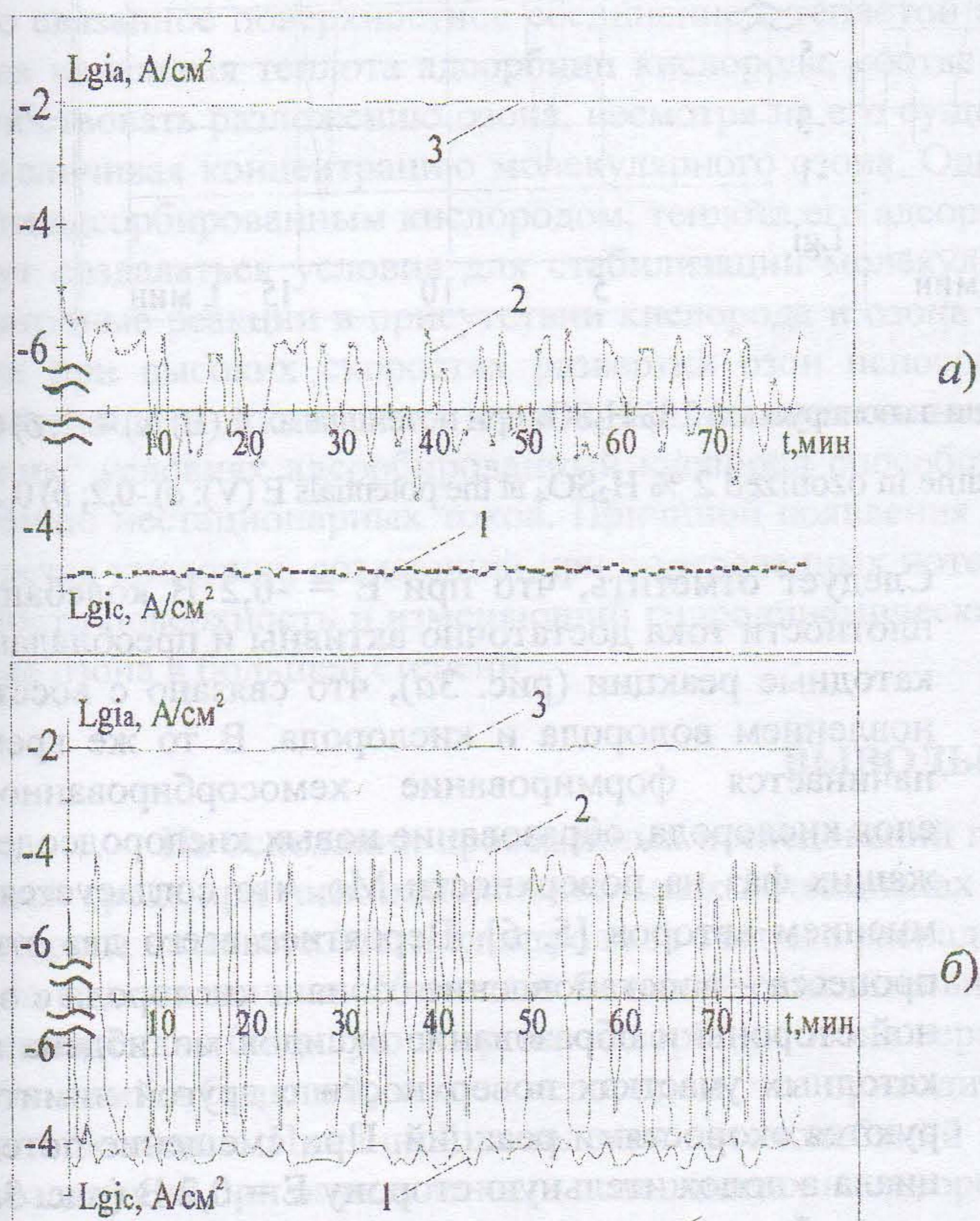


Рис. 2. Колебания плотности тока, возникающие на Mo аэрированной (а), озонированной (б) в 2 % H_2SO_4 при потенциалах Е (В):

1 – -0,4; 2 – 0,0; 3 – 0,4.

Fig. 2. Vibrations of density of current, arising up on Mo aerated (a), ozonized (б) in 2 % H_2SO_4 at potentials E (V): 1 – 0,4 1; 2 – 0,0; 3 – 0,4.

возрастают, амплитуда плотности тока увеличивается на порядок, и они присутствуют в диапазоне потенциалов (-0,2÷0,2) В, средний период равен 2,5 мин. Если брать за основу реакции (1-3), то можно предполагать, что колебания вызваны наличием кислорода, т.е. его образованием и последующей десорбцией. По своему сродству к кислороду молибден превосходит не только железо и никель, но и хром. Образующийся атомарный кислород в результате распада O_3 в сернокислых растворах способствует образованию промежуточных оксидных фаз, содержащих реакционноспособный кислород ($\text{MoO(OH)}_{\text{адс}}$). Низшие окислы молибдена Mo_2O , MoO не существуют в виде собственной фазы и согласно РФЭС [4] пленка оксида на поверхности молибдена вблизи стационарного потенциала состоит преимущественно MoO(OH)_2 . Время жизни такого комплекса определяет степень заполнения поверхности электрода и, соответственно проводимость пленки:



Отмечено, что для аэрируемых растворов частота колебаний увеличивается с уменьшением концентрации серной кислоты, а для озонируемых – наоборот. В целом, случайные колебания плотности тока на электроде можно интерпретировать с автоколебательной коррозионной системой.

Стационарные потенциалы, устанавливающиеся на молибденовом электроде равны 0,25 В (рис. 1б, кривая 1) и с барбатажем озона 0,42 В (рис. 1б, кривая 2), т.е. в обоих случаях коррозия при стационарных потенциалах идет с кислородной деполяризацией. Озон стимулирует протекание коррозионного процесса в начальный момент времени, с последующим его замедлением, и способствует «облагораживанию» Mo, выступая тем самым в роли пассиватора коррозионного процесса.

При возникновении колебаний (рис. 2) происходит изменение плотностей токов с катодных на анодные и наоборот. В аэрированной 2 % H_2SO_4 колебания плотности тока (рис. 2а) регистрируются при потенциале 0,0 В, тогда как при потенциалах отрицательнее или положительнее на 0,2 В фиксируются небольшие флуктуации; большее смещение потенциала в обоих направлениях приводят к стационарным значениям токов. Колебания носят случайный характер со средним периодом 5 мин, достигается максимальная амплитуда $i = 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

При барбатировании среды озоном (рис. 2б), колебания резко

уменьшаются и они присутствуют в диапазоне потенциалов (-0,2÷0,2) В, средний период равен 2,5 мин. Если брать за основу реакции (1-3), то можно предполагать, что колебания вызваны наличием кислорода, т.е. его образованием и последующей десорбцией. По своему сродству к кислороду молибден превосходит не только железо и никель, но и хром. Образующийся атомарный кислород в результате распада O_3 в сернокислых растворах способствует образованию промежуточных оксидных фаз, содержащих реакционноспособный кислород ($\text{MoO(OH)}_{\text{адс}}$). Низшие окислы молибдена Mo_2O , MoO не существуют в виде собственной фазы и согласно РФЭС [4] пленка оксида на поверхности молибдена вблизи стационарного потенциала состоит преимущественно MoO(OH)_2 . Время жизни такого комплекса определяет степень заполнения поверхности электрода и, соответственно проводимость пленки:



Отмечено, что для аэрируемых растворов частота колебаний увеличивается с уменьшением концентрации серной кислоты, а для озонируемых – наоборот. В целом, случайные колебания плотности тока на электроде можно интерпретировать с автоколебательной коррозионной системой.

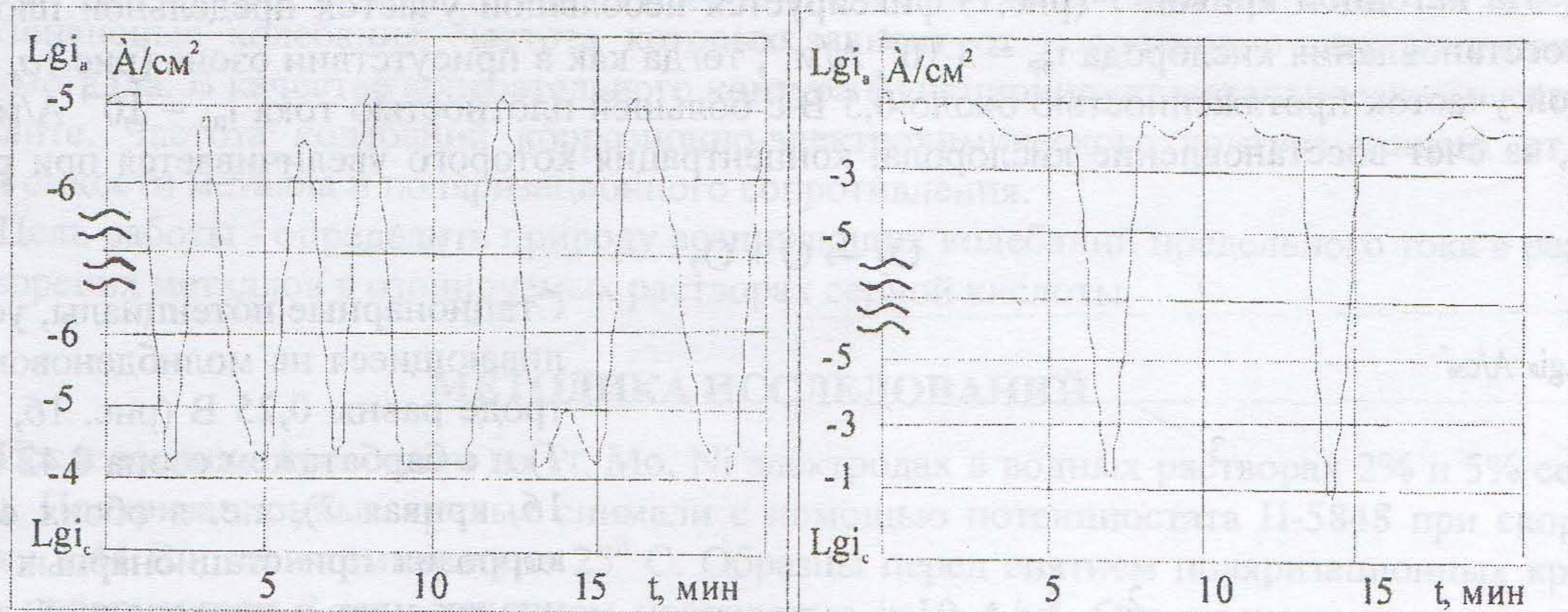


Рис. 3. Изменение плотности тока на Mo во времени в озонированной 2 % H_2SO_4 при потенциалах Е (В): а) -0,2; б) 0,2.

Fig. 3. Change of density of currents on Mo in time in ozonized 2 % H_2SO_4 at the potentials E (V): a) -0,2; b) 0,2.

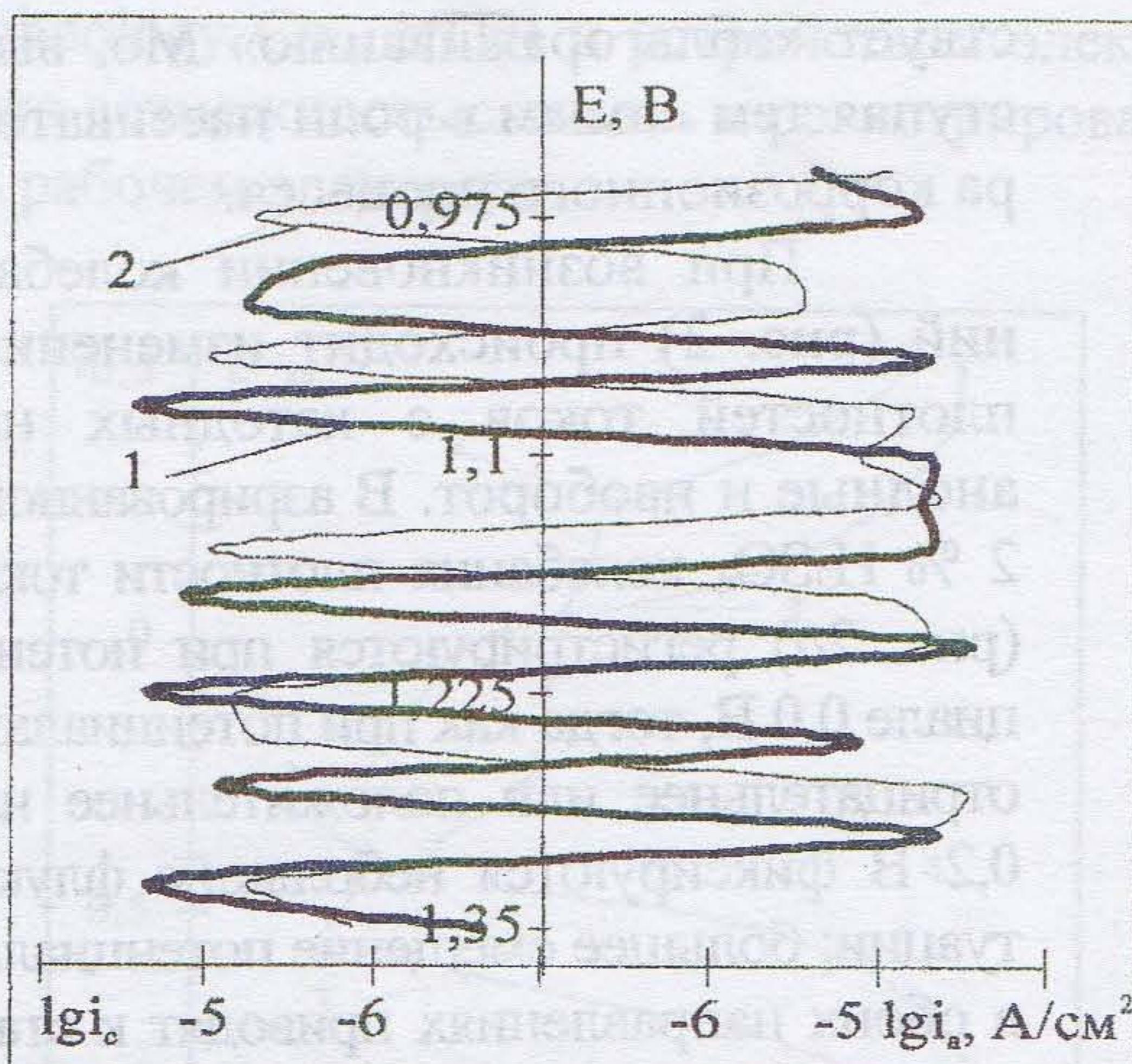


Рис. 4. Колебания плотности тока на Pt в озонированной серной кислоте: 1 – 2 %; 2 – 5 %.

Fig. 4. Vibrations of density of current on Pt in the ozonized sulfuric acid: 1 – 2 %; 2 – 5 %.

Следует отметить, что при $E = -0,2$ В колебания плотности тока достаточно активны и преобладают катодные реакции (рис. 3а), что связано с восстановлением водорода и кислорода. В то же время начинается формирование хемосорбированного слоя кислорода, образование новых кислородсодержащих фаз на поверхности Mo, что согласуется с мнением авторов [5, 6]. Вероятнее всего два этих процесса – восстановление озона и кислорода с одной стороны и образование оксидов молибдена на катодных участках поверхности с другой лимитируются скоростями реакций. При смещение потенциала в положительную сторону $E = 0,2$ В (рис. 3б) – колебания намного реже, фиксируются преимущественно анодные токи, но амплитуда катодных существенно выше. Т.е. степень заполнения поверхности оксидной пленкой существенно увеличивается, химическая стадия (5) активирует электрохимическую:



Таким образом, присутствие в растворе серной кислоты такого сильного окислителя как озон оказывает не только деполяризующее действие на катодный процесс, но и к образованию сложных оксидных фаз на поверхности Mo. Образование оксидов протекает через промежуточные стадии, содержащие реакционноспособный кислород, т.е. процесс формирования пленки по числу стадий и длительности создает неоднородную по своей проводимости поверхность и способствует генерации колебаний тока.

Подобные колебания зарегистрированы на никелевом электроде в области потенциалов $E = (0,7 \div 1,2)$ В, на платиновом электроде – $E = (0,7 \div 1,5)$ В (рис. 4). Следует отметить, что регистрируются колебания тока преимущественно, когда электрод находится в пассивном состоянии и начинает формироваться оксидная пленка. Наличие колебаний характеризует процессы, протекающие с относительно низкими скоростями, которые обусловлены переносом ионов, массопереносом или диффузией. В работе [7] Новаковский В.М. показал, что рост пленки оксида создает имеющийся на ее поверхности отрицательный хемосорбционный слой. Слой расшифрован как строго поверхностная фаза, аква-оксидная по природе. Источником ее является диссоциативно-анодный распад гидратных оболочек зарождающихся катионов.

Условия нестационарного предельного тока, следовательно, определяются реакциями, связанными с образованием под действием озона гидроксидных пленок:



Следует отметить, что, в отличие от молекулярной слабо связанной формы кислорода на переходных металлах (15÷20 кДж/моль), молекулярный озон на поверхности образует прочно связанное поверхностное соединение с теплотой адсорбции порядка –400 кДж/моль. Высокая начальная теплота адсорбции кислорода, соответствующая малым покрытиям, будет способствовать разложению озона, несмотря на его существенную стабилизацию, на поверхности, увеличивая концентрацию молекулярного озона. Однако при увеличении покрытия поверхности адсорбированным кислородом, теплота его адсорбции будет уменьшаться, и тем самым могут создаваться условия для стабилизации молекулярного озона на поверхности. Поскольку катодные реакции в присутствии кислорода и озона лимитируются диффузионными процессами при высоких скоростях развертки озон непосредственно адсорбируется на поверхности электрода и достигаются стационарные предельные катодные токи, а при "потенциостатических" условиях адсорбированный кислород способствуя разложению озона, приводит к появлению нестационарных токов. Причиной появления автоколебаний коррозионной системы является кислород, создающий при определенных потенциалах неоднородную по своей проводимости поверхность и изменяющий гидродинамические условия в приэлектродном слое и в случае озона в большей степени.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований предположено, что присутствие озона в кислой среде при низких положительных потенциалах приводит к увеличению концентрации кислорода на поверхности электрода за счет его распада, что усиливает хемосорбцию кислорода и его восстановление. Учитывая большой окислительно-восстановительный потенциал (2,07 В) и значительно большую энергию адсорбции озона вероятность взаимодействие металла с озоном становится большей, чем с кислородом, что приводит к большей степени заполнения поверхности оксидами. Причиной появления автоколебаний коррозионной системы является кислород, создающий при определенных потенциалах неоднородную по своей проводимости поверхность и изменяющий гидродинамические условия в приэлектродном слое и в случае озона в большей степени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сазоу Д., Диамантопулоу А., Пагитсас М. Условия возникновения колебаний предельного тока электрохимического растворения железа в серной кислоте. // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. – №10. – С. 1215-1228.
2. Михайловский Ю.Н., Маршаков А.И. Генерация гармонических колебаний коррозионно-электрохимическими системами. // Защита металлов. – 2002. – Т. 38. – №1. – С.5-11.
3. Татарченко Г.О. Изучение катодных процессов в озонируемых сернокислых средах. // Физ.-хим. механика материалов. – 2000. – Спец. выпуск №1. – С.93-98.
4. Кожевников В.Б., Цента Т.Е., Княжесва В.М., Колотыркин Я.М. Рентгеноэлектронное исследование состояния поверхности молибдена поляризованного в различных областях потенциалов. // Защита металлов. – 1983. – Т.19. – С. 699-706.
5. Батраков В.В., Горичев И.Г., Симонова Н.П. Анодное поведение молибдена в сульфатных растворах. // Защита металлов. – 1993. – Т.29. – С. 554.
6. Татарченко Г.О., Черкас К.В. Электрохимическое поведение молибдена в озонируемых растворах серной кислоты. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2002. Спец. вып. № 3. С.148-153.
7. Новаковский В.М. "Пассивная пленка" – внутреннее звено адсорбционно-электрохимического механизма пассивности. // Защита металлов. – 1994. – Т. 30. – №2. – С. 117-129.