

УДК 541.13;541.13.7;546.82

А.Б. БАЕШОВ, Н.С. ИВАНОВ, М.Ж. ЖУРИНОВ

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Исследовано электрохимическое поведение титана после предварительной поляризации постоянным и промышленным переменным током в солянокислых растворах. Изучено влияние скорости развертки потенциала, температуры электролита, концентрации соляной кислоты на процесс электрорастворения титана. Приведены данные о влиянии плотности тока предварительной поляризации на величину стационарного потенциала титана. Полученные данные позволяют создать модель электрохимического поведения титана при поляризации промышленным переменным током.

Неорганические соединения титана широко применяются во многих отраслях химической промышленности. Гидроксид титана (IV) применяется как самый лучший сорбент, диоксид титана – самый лучший пигмент для красителей, а соли трехвалентного титана – как восстановители в химических процессах и как переносчики заряда при восстановлении трудновосстанавливаемых анионов селена (VI), теллура (VI) и мышьяка (V), а также при получении ультрадисперсных порошков меди. Соли четырехвалентного титана применяют при обработке пушно-меховых шкур как дубильные соединения.

Вместе с тем существующие методы синтеза этих соединений характеризуются как энергозатратные и трудоемкие, что в свою очередь негативно отражается на их себестоимости. Одним из эффективных и доступных методов является электрохимический, однако в данном случае он также не нашел применения, вследствие того, что титан пассивируется при анодной поляризации постоянным током. Наиболее вероятной причиной нахождения титана и других тугоплавких металлов в этих средах в пассивном состоянии является образование на его поверхности не растворимой в воде, кислотах и щелочах растворах, защитной оксидной пленки, исключающей прямой контакт между электролитом и чистой поверхностью металла. Эти пленки формируются на поверхности металла в считанные доли секунды, и состав их изменяется в зависимости от внешних условий [1-4].

Образование окисных пленок на титане влияет на кинетику дальнейшего электрохимичес-

кого окисления его поверхности, причем в определенных условиях в начальной стадии образования окисной пленки, особенно в кислых растворах, значительная доля тока может расходоваться на растворение металла, происходящее параллельно с ростом пленки [5, 6].

В данной работе рассмотрен процесс растворения титана после его предварительной поляризации постоянным и переменным токами в различных условиях в растворах соляной кислоты. Поляризацию постоянным током проводили в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах в трехэлектродной ячейке с разделенными электродными пространствами. Рабочим электродом служил торец титановой проволоки (99,9%), вспомогательным – платиновый электрод, потенциалы приведены относительно х.с.э. сравнения в насыщенном хлориде калия. Электролиз переменным током проводили в ячейке объемом 50 мл без разделения электродных пространств, рабочий электрод – титановый, вспомогательный – графит.

Изучено влияние скорости развертки потенциала на величину пика тока окисления титана, и как видно из рисунка 1а, с увеличением ее наблюдается повышение пиков токов растворения титана. Угловой коэффициент зависимости  $\lg I_p - \lg V$  (рисунок 1б) равен 0,99, что свидетельствует о диффузионном контроле скорости процесса, связанном с диффузией растворившегося титана сквозь плотную оксидную пленку.

Согласно рисунку 2, с повышением концентрации соляной кислоты при постоянной ионной силе, величины токов электроокисления титана

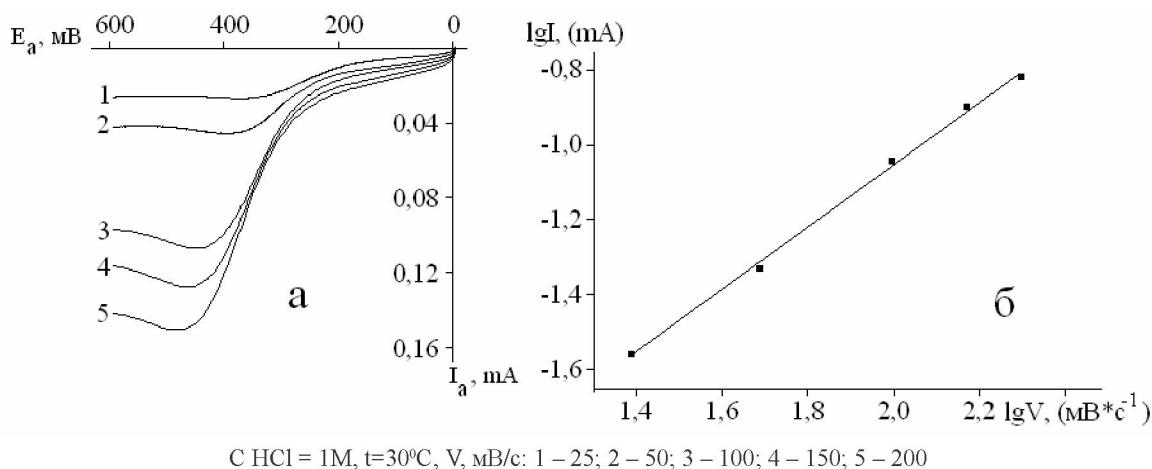
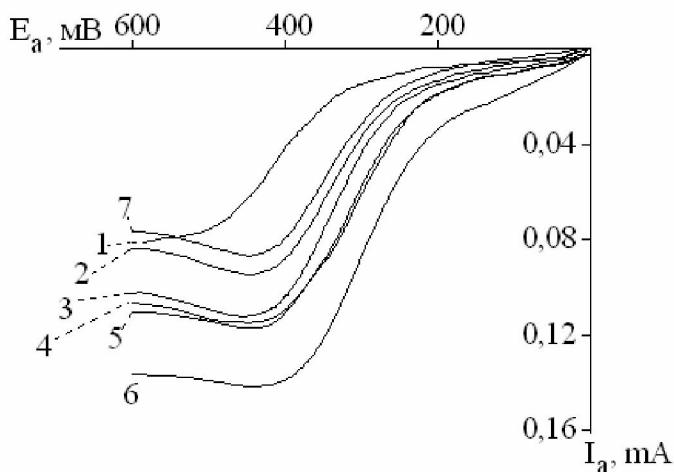


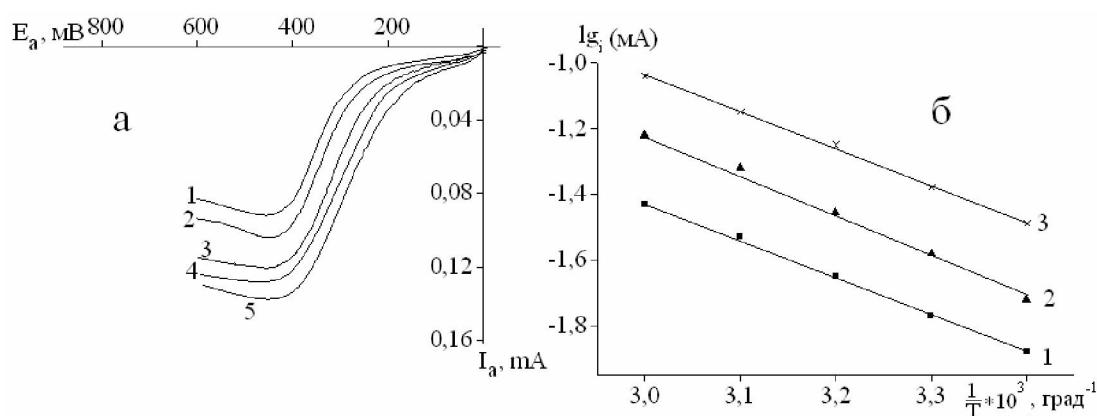
Рис. 1. Анодные поляризационные кривые титанового электрода при разных скоростях развертки потенциала



$t = 30^\circ\text{C}$ ,  $V = 100 \text{ mV/c}$ : 1 - 0,25M HCl+1,75M NaCl; 2 - 0,5M HCl+1,5M NaCl; 3 - 1M HCl+1M NaCl; 4 - 1,5M HCl+0,5M NaCl; 5 - 1,75M HCl+0,25M NaCl; 6 - 3M HCl; 7 - 3M NaCl  
Рис. 2. Анодные поляризационные кривые титанового электрода при разных концентрациях соляной кислоты при постоянной ионной силе

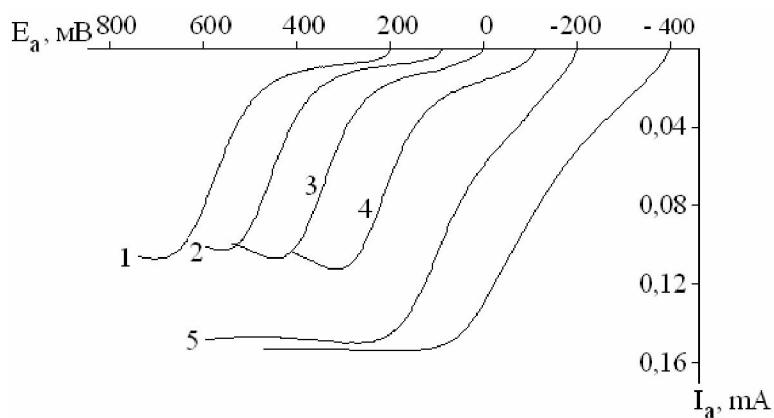
сначала возрастают до концентрации кислоты 1М, а затем практически не меняются, т.е. после достижения этой концентрации, скорость растворения титана не зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Вместе с этим скорость растворения титана увеличивается при повышении общей концентрации раствора, о чем свидетельствует кривая 6 рисунка 2. Однако, в 3М растворе хлорида натрия (рисунок 2 кривая 7) наблюдается минимальная величина тока электроокисления титана, это может быть связано с гидролизом продуктов растворения с образованием твердой фазы.

Как видно из рисунка 3а с повышением температуры раствора также происходит увеличение максимумов токов окисления титана, потенциал пика смещается в сторону отрицательных значений, что свидетельствует об облегчении анодного процесса. Из угловой зависимости  $1/T - \lg I_p$  (рисунок 3б) рассчитана реальная энергия активации, величина которой составила при перенапряжениях 200, 250 и 300 мВ составила 12,945, 10,847 и 8,802 кДж/моль соответственно, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионном режиме.



$\text{С HCl} = 1\text{M}, V=100\text{ мВ/с}, t, ^\circ\text{C}: 1 - 20; 2 - 30; 3 - 40; 4 - 50; 5 - 60$

Рис. 3. Анодные поляризационные кривые титанового электрода при разных температурах



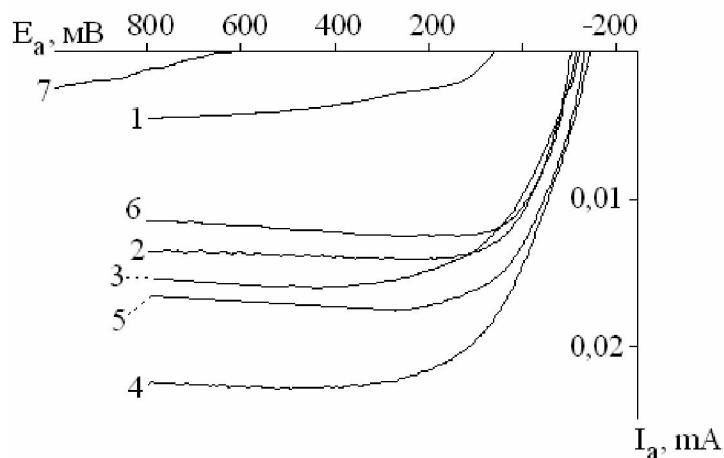
$\text{С HCl} = 1\text{M}, t=30^\circ\text{C}, V=100\text{ мВ/с}, \phi=1\text{мин}, E_p, \text{мВ}: 1 - +200; 2 - +100; 3 - 0; 4 - -100; 5 - -200$

Рис. 4. Анодные поляризационные кривые титанового электрода при разных  $E_p$  его предварительной поляризации

Далее исследовали влияние величины потенциала предварительной поляризации в течение 1 минуты на ход анодных кривых. Как видно из рисунка 4, при смещении потенциала предварительной поляризации в сторону отрицательных значений происходит пропорциональное смещение потенциала пика окисления титана. При потенциале предварительной поляризации «минус» 200 мВ происходит резкое увеличение максимума тока окисления титана.

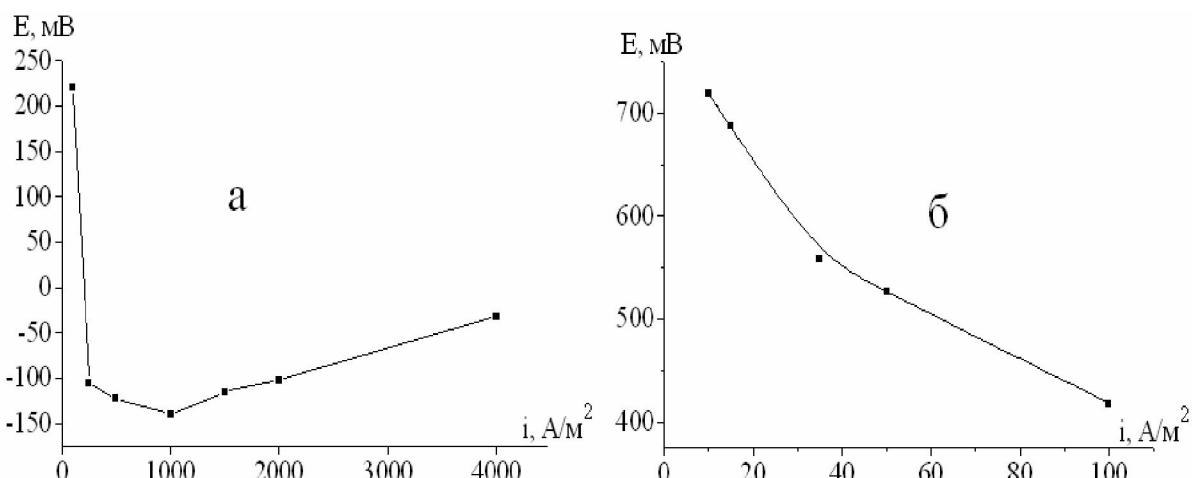
По-видимому, при этом потенциале происходит восстановление оксидной пленки, после чего происходит химическое растворение титана до трехвалентного состояния и наблюдающееся повышение анодного тока вызвано не только растворением титана, но и окислением трехвалентного титана до четырехвалентного. Дальнейшее смещение потенциала предварительной поляризации в сторону отрицательных значений не приводит к существенным изменениям.

На рисунке 5 представлены анодные потенциодинамические поляризационные кривые титанового электрода после его предварительной поляризации промышленным переменным током в течение 1 минуты при различных плотностях тока в интервале 100 – 2000  $\text{A/m}^2$ . Можно выделить 2 области плотностей тока: 1 – 100-1000  $\text{A/m}^2$ , когда на полярограмме происходит рост анодных токов, 1000-2000  $\text{A/m}^2$  – происходит уменьшение анодных токов. Наблюдается незначительное смещение стационарного потенциала титанового электрода в положительную сторону при плотностях тока выше 100  $\text{A/m}^2$ . Как видно из рисунка 5, кривая 7, анодная потенциодинамическая поляризационная кривая титана после поляризации постоянным током при плотности тока 100  $\text{A/m}^2$ , характеризуется минимальным анодным током окисления и максимальным положительным начальным стационарным потенциалом, что свидетельствует о глубокой пассивации.



$t=30^\circ\text{C}$ ,  $\text{C HCl} = 1\text{M}$ ,  $V=100\text{ mV/c}$ ,  $i, \text{A/m}^2$ : 1 – 100; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 1000; 5 – 1500; 6 – 2000; 7 – после поляризации постоянным током при  $100\text{ A/m}^2$

Рис. 5. Анодные поляризационные кривые титанового электрода после поляризации переменным током при различных плотностях тока



$\text{C HCl} = 1\text{M}$ ,  $t=30^\circ\text{C}$  а – после поляризации переменным током; б – после поляризации постоянным током

Рис. 6. Зависимость начального  $E_{st}$  титанового электрода после поляризации при различных плотностях тока

Также исследовано влияние предварительной поляризации титанового электрода постоянным и переменным токами на величину стационарного потенциала.

Как видно из рисунка 6а, после поляризации промышленным переменным током величина стационарного потенциала титана сначала резко падает до плотности тока  $1000\text{ A/m}^2$ , а затем поднимается. При плотностях тока до  $1000\text{ A/m}^2$  поверхность электрода сначала тускнеет, затем становится бледножелтой, выше  $1000\text{ A/m}^2$  – поверхность электрода желто-бурая. После поляризации постоянным током (рисунок 6б) стационарный потенциал титана сме-

щается в сторону отрицательных значений, а поверхность электрода меняется от желтой до ярко-фиолетовой.

Таким образом, нами исследован участок активного растворения титана методом снятия циклических поляризационных кривых, изучено влияние на этот процесс скорости развертки потенциала, температуры электролита, концентрации серной кислоты. Показано влияние предварительной поляризации электрода в стационарных и нестационарных режимах электролиза на величину стационарного потенциала и на изменение ее с течением времени. Полученные результаты позволяют понять явления, происходя-

щие при поляризации титана различными видами напряжения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Акшенцева Л.П. Металлография коррозионностойких сталей и сплавов. М.: Металлургия, 1991. 287 с.
2. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 336 с.
3. Белов А.Н., Гаврилов С.А., Орлов И.Ю., Шевяков В.И. Особенности формирования пористыхnanoструктур анодного оксида титана. Сб. трудов Второй Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007» 2007., Новосибирск. С.354.
4. Петухов Д.И., Колесник И. В., Елисеев А.А., Лукашин Л. В., Третьяков Ю. Д. Синтез и исследование свойств пленок пористого  $\text{TiO}_2$  полученных анодным окислением. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ №1(45) (2007). С. 65-69.
5. Ханова Е. А., Коробочкин В. В. Исследование параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306. № 3. С. 89-94.
6. Васько А.Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов. К.: Техника, 1983. 160 с.

### Резюме

Тұрақты және өндірістік айнымалы токтармен поляризациялау арқылы түз қышқылы ерітіндісінде титанның алдын ала поляризациядан кейінгі электрохимиялық қасиеті зерттелді. Титанның электролік еру процесіне потенциал берілу жылдамдығының, электролит температурасының және түз қышқылы концентрациясының әсерлері зерттелді. Титанның стационарлы потенциалы көрсеткішіне алдын ала поляризацияның ток тығыздығының әсері туралы мәліметтер көрсетілген. Алынған мәліметтер титанның өндірістік айнымалы ток арқылы поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиетін сипаттайтын моделін жасауға мүмкіндік береді.

### Summary

It was explored electrochemical behavior of titanium after preliminary polarization by direct and industrial alternating current in salt acid solution. It was studied influence of velocity of potential unrolling, the temperature of the electrolyte, concentrations of the salt acid on process of electrochemical dissolution of titanium. It was given data about influence of current's density of the preliminary polarization on value of the stationary potential of titanium. It has been found data allow creating the model of electrochemical behavior of titanium at polarizations by industrial alternating current.

АО «Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,  
г. Алматы

Поступила 16.04.2010 г.