



УДК 544.351

## Влияние гуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и диффузию его через стальную мембрану в кислых водных хлоридных растворах

Вигдорович В.И.

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов*

Цыганкова Л.Е., Матвеева М.В., Мартынова А.М.

*Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов*

Крыльский Д.В.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

### Аннотация

Исследовано влияние концентрации гуанидина (0,5 – 10 мМ) на кинетику реакции выделения водорода (РВВ) и его диффузию через стальную мембрану при потенциале коррозии ее входной стороны в кислых водных хлоридных растворах с постоянной ионной силой, равной 1.

В области изученных концентраций гуанидин (Gu) с высокой вероятностью не влияет на кинетику разряда ионов водорода ( $d\lg i_k / d\lg C_{Gu} = 0$ ) и механизм РВВ. Замедленной является стадия разряда, что следует из кинетических параметров процесса. Вместе с тем, гуанидин в  $C_{Gu} \geq 5$  мМ стимулирует диффузию водорода через мембрану, хотя при  $0,5 \text{ мМ} > C_{Gu} \geq 10 \text{ мМ}$  этот эффект отсутствует

**Ключевые слова:** гуанидин, мембрана

The influence of guanidine concentration (0,5 – 10 mM) on hydrogen evolution reaction (HER) kinetics and its diffusion through steel membrane has been studied at the corrosion potential of its entrance side in acidic aqueous chloride solutions with constant ionic strength equal to 1.

At the studied concentration guanidine (Gu) does not influence on the hydrogen ion discharge kinetics ( $d\lg i_c / d\lg C_{Gu} = 0$ ) and the HER mechanism. The kinetics parameters of the process testify about slow discharge step. Simultaneously guanidine at  $C_{Gu} \geq 5$  mM stimulates hydrogen diffusion through the membrane, but at  $0,5 > C_{Gu} \geq 1$  mM this effect is absent

### Введение

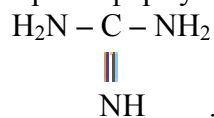
Ранее [1 – 6] в едином эксперименте исследована кинетика разряда ионов водорода на железе в водных и этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой (солевая компонента – LiCl) и диффузия атомарного H через стальную мембрану. Исследование индивидуальных и смешанных растворителей в системе  $C_2H_4(OH)_2 - H_2O$  позволило оценить роль компонентов сольвента в кинетике и

механизме РВВ и их влияние на поток твердофазной диффузии. В частности показано, что введение 5 мас.% воды в  $C_2H_4(OH)_2$  приводит к замене лимитирующей стадии разряда РВВ замедленной рекомбинацией. При  $C_{H_2O} \geq 50$  мас.% вновь лимитирует скорость разряда [1], что практически не сказывается на характере зависимости потока твердофазной диффузии от природы и состава смешанного растворителя.

Введение стимуляторов диффузии водорода на кинетику РВВ непосредственно связано с их природой. Так, наличие в растворе 0,5 мМ гидроарсенат-иона с его протонированием до  $H_3AsO_4$  уменьшает скорость РВВ с  $(dI_{gk} / dI_{gC_{As(V)}})$ , равным -0,65 [3]. В случае тиомочевины эта величина равна -0,35 [5]. С введением перидина, обладающего сравнительно слабыми основными свойствами ( $pK_a$  иона пиридиния равен 5,23 [7]), картина меняется. Функция  $\eta_H = f(C_{C_5H_5N})$  проходит через максимум либо минимум в зависимости от содержания воды в этиленгликоле [8], но добавки пиридина не изменяют природы лимитирующей стадии.

Таким образом, варьирование природы растворителя позволяет фиксировать заданной природу замедленной стадии, следовательно, и концентрацию  $N_{адс}$ . Дело в том, что из самых общих соображений следует полагать, что переход от лимитирующего разряда к замедленной стадии рекомбинации ведет к значительному возрастанию  $N_{адс}$  (или степени заполнения  $\theta_H$ ). С другой стороны, создается впечатление, что величина  $\theta_H$  не определяет, либо не является единственным фактором изменения потока твердофазной диффузии через мембрану  $i_H$ .

Представляет интерес распространить подобные исследования на вещества с очень высокой основностью. В связи с этим, целью настоящей работы является изучение влияния гуанидина с молекулярной формулой



являющегося одним из наиболее сильных однокислотных оснований с  $pK_a$  протонированной формы равным, по одним данным 13,6 [7], по другим – 11 [7].

### Методика эксперимента

Исследования проведены в водных растворах  $x$  М HCl + (1 – x) М LiCl, полученных насыщением бидистиллята сухим хлористым водородом, разбавлением его до заданной кислотности и введением высушенного хлорида лития квалификации «ч.д.а.». Катион  $Li^+$  поверхностно неактивен, комплексный состав электролита и постоянство ионной силы позволили поддерживать неизменной  $C_{Cl^-}$  и обеспечили, в первом приближении, прямо пропорциональную зависимость активности ионов гидроскопия от их концентрации. Кинетику РВВ исследовали на железе «Армко» в условиях потенциостатической поляризации (потенциостат П5827м, водородная атмосфера, комнатная температура, потенциалы пересчитаны на н.в.ш.). Электроды сравнения в различных сериях – насыщенный водный хлоридсеребряный и равновесный водородный в том же растворе (контроль равновесия на протяжении всего эксперимента).

Рабочий электрод с поверхностью 1 см<sup>2</sup> армировали в оправку из эпоксидной смолы с отвердителем полиэтиленполиамином, зачищали наждачной бумагой

разных номеров, обезжиривали пастой окиси магния или ацетоном, промывали бидистиллятом и сушили фильтровальной бумагой. Использована трехэлектродная ячейка с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами, вспомогательный электрод – гладкая Pt.

Диффузию водорода через стальную мембрану (Ст3 состава, масс. %: Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2) площадью 3,63 см<sup>2</sup> и толщиной 300 мкм исследовали по методике [9] в двухкамерной ячейке с вертикальной мембраной типа ячейки Девантхана [10], выполненной из стекла «Пирекс», в отсутствие принудительной аэрации при потенциале коррозии ее входной стороны. Продолжительность эксперимента – 2 ч.

Статистическая обработка экспериментальных данных проведена по методике малых выборок [11] при доверительной вероятности 0,95.

## Эксперимент

В изученных условиях протекает реакция протонирования гуанидина с образованием катиона гуанидиния



Ион  $(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+$  представляет собой очень слабую одноосновную кислоту, способную частично ионизироваться. Поэтому, согласно [7],

$$K_a = [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}] [\text{H}^+] / [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+],$$

откуда

$$1/K_a = [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+] / [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}] [\text{H}^+]$$

и при использовании  $pK_a$ , равного 11

$$[(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+] / [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}] = 10^{11} \cdot [\text{H}^+].$$

Таким образом, в присутствии  $\text{C}_\text{H}^+$  в пределах 1,0 - 10<sup>-2</sup> моль/л отношение концентрации ионов гуанидиния к непротонированной форме составляет 10<sup>11</sup> – 10<sup>9</sup>. Следовательно, в молекулярной форме гуанидин практически отсутствует, одновременно, несколько понижается исходное содержание ионов гидроксония

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{равн}} = C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{иск}} - C_{(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+}.$$

Однако в условиях эксперимента

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{иск}} \gg C_{(\text{NH}_2)_2\text{CNH}} \quad \text{и} \quad C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{равн}} \approx C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{иск}}.$$

Но в растворах с  $C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{иск}} \leq C_{(\text{NH}_2)_2\text{CNH}}$  картина может существенно меняться, в связи с чем эти среды в данной работе не рассматриваются.

Наличие двух форм катионов может привести к протеканию параллельных катодных процессов:



с последующей молизацией  $\text{H}_{\text{адс}}$  по реакции Тафеля



или Гейровского



и



и далее вновь (2) или (3).

Если перенапряжение разряда по стадиям (4) и (1) соизмеримо или процесс (4) протекает более легко, чем разряд ионов гидроксония, то изучение кинетики РВВ

на железе крайне затруднено в связи со сложностью оценки парциального вклада реакции (4) в суммарную скорость катодного процесса.

Для выяснения наличия подобных осложнений изучена кинетика РВВ в растворах с различной исходной концентрацией гуанидина и без него при всех изученных концентрациях HCl ( $x = 0,05; 0,10; 0,50$  и  $0,95$ ). В качестве примера на рис. 1 приведены результаты, полученные в растворах с составом электролита  $0,1 \text{ M HCl} + 0,9 \text{ M LiCl}$  и статистической обработкой при каждом потенциале электрода.

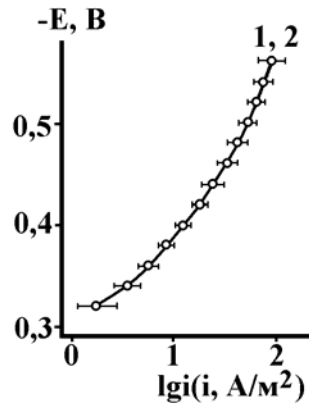


Рис. 1. Скорость реакции выделения водорода на железе в водных растворах с составом электролита  $0,1 \text{ M HCl} + 0,9 \text{ M LiCl} + y \text{ M } (\text{NH}_2)_2\text{CNH}$ .  $C_{\text{гуанидина}}$ , мМ: 1 – отсутствует, 2 –  $0,5 \dots 10$ . Водородная атмосфера, комнатная температура, неподвижный электрод

Наличие гуанидина в изученном интервале его концентраций не влияет на скорость катодной реакции (величина случайной ошибки колеблется в пределах от 3 до 7 %). Подобная картина наблюдается при всех концентрациях HCl. Следовательно, вклад реакции (4) в интегральную скорость катодного процесса исчезающе мал и фиксированный катодный ток характеризует исключительно скорость РВВ.

Как и следовало ожидать, скорость РВВ при постоянном потенциале возрастает с увеличением кислотности растворов (рис. 2) при соответствующем снижении перенапряжения (рис. 3) процесса. Величины кинетических параметров процесса представлены в таблице.

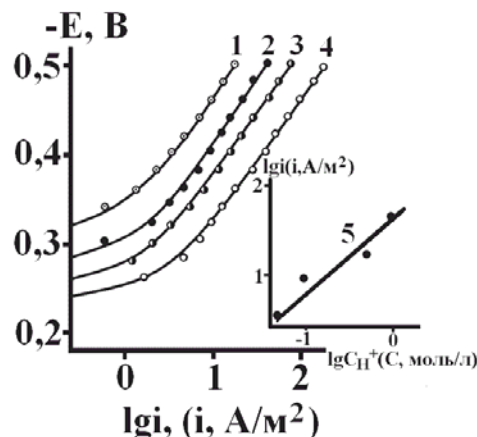


Рис. 2. Влияние потенциала электрода и концентрации HCl на скорость РВВ на железе в водных растворах в присутствии  $1 \text{ мМ } (\text{NH}_2)_2\text{CNH}$ .  $C_{\text{H}^+}$ , моль/л: 1 –  $0,05$ ; 2 –  $0,10$ ; 3 –  $0,50$ ; 4 –  $0,95$ . 5 – Зависимость  $lgi_{\text{к}}$  от  $lg C_{\text{H}^+}$  при  $E = -0,4 \text{ В}$ . Остальное – см. подпись к рис. 1

Полученные экспериментальные данные показывают, что в изученных условиях гуанидин не изменяет кинетику и механизм РВВ на железе в водных кислых хлоридных растворах. Процесс протекает в условиях замедленного разряда, а концентрация  $H_{адс}$  ( $\theta_H$ ) остается практически постоянной. Оценить в подобных условиях природу реакции, определяющую сток водорода с поверхности металла ((2) или (3)), не представляется возможным. Можно только принять, что  $\theta_H \leq 0,1$ .

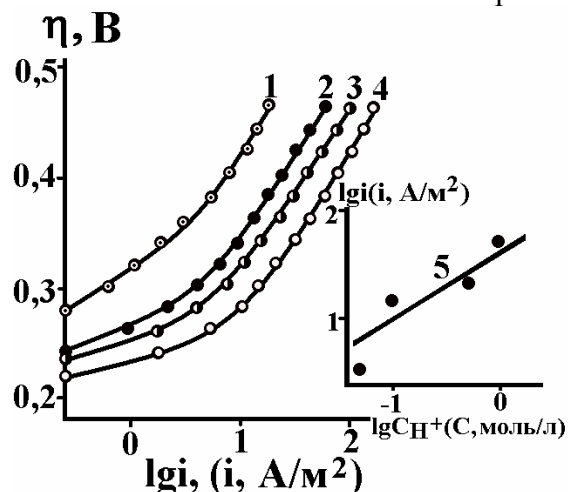


Рис. 3. Влияние перенапряжения водорода и концентрации  $HCl$  на скорость РВВ на железе в водных растворах в присутствии  $1\text{ мМ } (NH_2)_2CNH$ .  $C_{H^+}$ , моль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,50; 4 – 0,95. 5 – Зависимость  $lgi_k$  от  $lgC_{H^+}$  при  $\eta_H = 0,36$  В. Остальное – см. подпись к рис. 1

Таблица 1. Кинетические параметры РВВ на железе в присутствии гуанидина в водных растворах с составом электролита  $x$  М  $HCl$  +  $(1 - x)$  М  $LiCl$  (водородная атмосфера, комнатная температура)

Концентрация гуанидина, мМ	$-\frac{dE}{d l g i_k}$ , В	$\frac{dE}{d l g C_{H^+}}$ , В	$\left(\frac{\partial l g i_k}{\partial l g C_{H^+}}\right)_E$	$\frac{d\eta}{d l g i_k}$ , В	$-\frac{d\eta}{d l g C_{H^+}}$ , В	$\left(\frac{\partial l g i_k}{\partial l g C_{H^+}}\right)_\eta$
0	0,110	0,085	0,85	0,110	0,060	0,55
0,5	0,110	0,100	0,85	0,110	0,050	0,45
1,0	0,120	0,100	0,85	0,120	0,080	0,55
5,0	0,120	0,070	0,80	0,120	0,060	0,45
10,0	0,120	0,065	0,80	0,120	0,050	0,45

Малые концентрации гуанидина ( $C_{Гу} \leq 1,0$  мМ) не влияют на поток твердофазной диффузии водорода (рис. 4), который несколько возрастает с увеличением  $H_3O^+$ . Однако с дальнейшим ростом  $C_{Гу}$  (5,0 и 10,0 мМ)  $i_H$  систематически повышается. Величина  $\Delta i_H$  зависит от  $C_{HCl}$ , но, в целом, эта тенденция характерна для всего изученного интервала концентрации  $HCl$  (рис. 4).

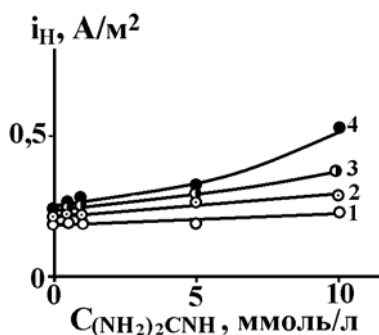


Рис. 4. Зависимость потока твердофазной диффузии водорода через мембрану при  $E_{кор}$  ее входной стороны от концентрации гуанидина и HCl.  $C_{HCl}$ , моль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,50; 4 – 0,95. Водородная атмосфера, комнатная температура

### Обсуждение результатов

Общепринятыми являются представления, согласно которым поток твердофазной диффузии водорода зависит, прежде всего, от степени заполнения поверхности металла адсорбированным водородом. Если это так, то все факторы, обуславливающие рост  $\theta_H$ , должны способствовать увеличению и  $i_H$ . Это, безусловно, касается и замены замедленной стадии разряда лимитирующей рекомбинацией (реакция (2)). Должен вызывать увеличение  $i_H$  и рост скорости РВВ, если он сопряжен с повышением  $\theta_H$ . Такой эффект будет наблюдаться, при прочих равных условиях, если  $N_{адс}$  не достигает монослоя. Подобная картина особенно характерна для протекания РВВ в условиях замедленного разряда.

Кроме того, введение стимуляторов наводороживания всегда должно вести к возрастанию  $\theta_H$ . Однако, уже приведенные выше экспериментальные результаты не только не согласуются с этими представлениями, но вообще противоречат им. Причем подобная картина встречается достаточно широко. Так введение  $NaAsO_4^-$  и рост концентрации гидроарсенат-иона с его одновременным практически полным протонированием до  $NaAsO_3$  ведет к систематическому снижению скорости РВВ ( $d \lg i_k / d \lg C_{NaAsO_4^-}$  меньше нуля) [3]. Вместе с тем, функция  $i_H = f(C_{NaAsO_4^-})$  проходит через максимум при 0,5 – 1,0 мМ стимулятора наводороживания в растворе и далее  $i_H$  слабо связан, либо вообще не зависит от  $C_{As(V)}$  ( $C_{As(V)} \geq 5$  мМ). Подобный характер зависимости наблюдается и при введении пиридина. Причем эффект имеет место не только при одновременном прохождении зависимости  $\eta_H = f(C_{пиридина})$  через минимум, что должно способствовать возрастанию  $i_H$ , но и через максимум (этиленгликолевые растворы HCl). Причем экстремумы функций  $i_H = f(C_{пиридина})$  и  $\eta_H = f(C_{пиридина})$  наблюдается при одной и той же концентрации  $C_5H_5N$  или точнее ионов пиридиния  $C_5H_5NH^+$  (0,5 – 1,0 мМ) [8].

Подобное различие во влиянии многочисленных факторов на величину  $i_H$  и  $\eta_H$  объясняется наличием двух форм адсорбированного водорода [12 – 16]: надповерхностного (raised) и подповерхностного (subsurface), обозначаемых соответственно, по [12, 13], через  $H^r$  и  $H^s$ , а их двумерные концентрации – через  $\theta_H^r$  и  $\theta_H^s$ .

Обе формы находятся в равновесии

$$\theta_H^r \rightleftharpoons \theta_H^s, \quad (5)$$

сдвиг которого определяется изменением статистической суммы состояния системы [12, 13]. Форма  $H^{\Gamma}$  ответственна за скорость реакции рекомбинации водорода по (2) и (3),  $H^S$  – за величину диффузии водорода в металл.

Введение стимуляторов наводороживания способствует сдвигу равновесия (5) в ту или другую сторону. Сдвиг (5) влево обуславливает рост скорости РВВ, особенно если замедлена стадия (2), вправо – увеличение  $i_H$ .

В подобном подходе остается неясно, почему введение гуанидина не влияет на скорость РВВ. Дело в том, что поверхность железа энергетически неоднородна. Если гуанидин способен адсорбироваться лишь на наиболее активных центрах, доля которых мала, а реакция (1) протекает на менее энергетически активных, доля которых существенно выше, то скорость РВВ практически не изменится. Но сдвиг равновесия (5) вправо заметно повысит  $i_H$ , что и наблюдается экспериментально.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Гранты № 08–08–12034 (офи) и 08–03–97516–р.*

### Список литературы

1. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Цыганкова Л.Е. Взаимосвязь кинетики восстановления ионов водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в кислых растворах. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437 – 1445.
2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. Влияние анодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 6. С. 719 – 724.
3. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Копылова Е.Ю. Влияние гидроарсената натрия на кинетику восстановления ионов водорода на железе и диффузию водорода через стальную мембрану. // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 7. С. 832 – 839.
4. Вигдорович В.И., Копылова Е.Ю. Влияние катодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl, содержащих As (V). // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 180 – 184.
5. Вигдорович В.И., Алехина О.В. Влияние тиомочевины на кинетику РВВ на железе на диффузию водорода через стальную мембрану из растворов системы  $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - HCl$ . // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 10. С. 1178 – 1183.
6. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Зарапина И.В. Влияние механизма реакции выделения водорода и различных форм  $H_{адс}$  на соотношение скоростей его рекомбинации и адсорбции твердой фазой. // Коррозия: материалы и защита. 2006. № 11. С. 2 - 10.
7. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: - Л.: Химия. 1964. 179 с.
8. Зарапина И.В. Дисс... канд. химич. наук. Влияние сольватационных эффектов и пиридина на кинетику реакции выделения водорода его диффузию через стальную мембрану в кислых этиленгликолевых растворах. 05.17.03: защищена 16.11.2006; утв. 16.02.2007. - Тамбов. 2006. 163 с.
9. Кардаш Н.В., Батраков В.В. Влияние состава раствора на диффузию водорода через металлическую мембрану. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441 - 444.

10. Devanathan M.A., Stahurski L. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. // Proc. Roy. Soc. 1962. V. 270A. № 1340. P. 90 – 102.
11. Физико–химические методы анализа (под редакцией Алесковского В.Б. и Яцимирского К.Б.) Л.: Химия. 1971. 424 с.
12. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел. / Под ред. М.М. Грина. М.: Мир. 1972. С. 11 – 103.
13. Тоя Т., Ито Т., Иши И. Две формы водорода на поверхности металла. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703–710.
14. Jerkiewicz G., Zalfaghari A. Comparison of Hydrogen Electroadsorption from the Electrolyte with Hydrogen Adsorption from the Gas Phase. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. №4. P. 1240 – 1246.
15. Вигдорович В.И., Матвеева М.В. Диффузия водорода через стальную мембрану из растворов системы  $C_2H_5OH - H_2O - HCl$ : эффект катодной и анодной поляризации. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 12. С. 1480 – 1487.
16. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Зарапина И.В., Матвеева М.В. Влияние катодной поляризации стальной мембраны и кислотности среды на соотношение скоростей реакции выделения водорода и его твердофазной диффузии в спиртовых растворах  $HCl$ . // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 7 С. 843 – 850.