

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАТИОЦИАНОМЕРКУРАТОВ (II) ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ (ДМСО) И ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ (ДМФА)

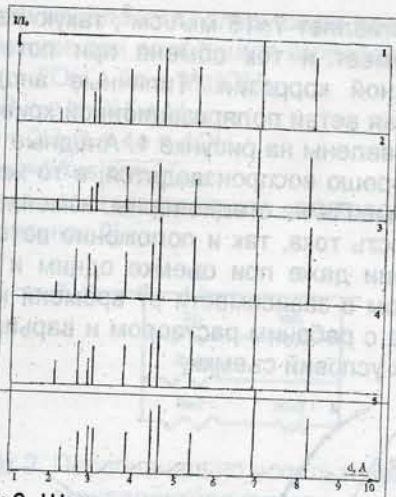


Рисунок 3. Штрихрентгенограммы комплексов:

- 1 – $\text{FeHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ДМФА}$;
- 2 – $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ДМФА}$;
- 3 – $\text{CuHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ДМФА}$;
- 4 – $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ДМФА}$;
- 5 – $\text{CdHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ДМФА}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Powder Diffraction File, ASTM, Philadelphia, 1973.
2. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. - М.: Изд-во МГУ, 1976. - с.232.
3. Липсон Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г. Липсон, Г. Стипл. - М.: Мир, 1972. - с. 384.
4. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. - М.: Недра, 1966. - с. 65.
5. Черкасова Т.Г. // Журн. неорган. химии. - 2002. - Т. 47. № 3. - с. 433-436.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВВЕДЕНИЯ ВОДОРОДА В СПЛАВ МАГНИЯ AZ31 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

Д.С. Заболотский, А.Б. Шеин, Н.Е. Скрыбина

В работе изложены результаты исследования насыщения водородом сплава AZ31 из щелочного электролита методом электрохимического импеданса. Использование компактного электрода позволяет провести подробный теоретический анализ годографов импеданса. Установлено, что насыщение значительно меняет годограф импеданса уже через 30 минут (при плотности тока -5мА). Результаты анализа изменений годографа находятся в согласии с данными поляризационных исследований, что позволило составить эквивалентную схему, дающую хорошее совпадение с экспериментом.

ВВЕДЕНИЕ

Среди перспективных материалов для хранения водорода часто упоминается магний. Действительно, с точки зрения теоретической емкости 7,66% он выглядит весьма многообещающе. Тем не менее, существует множество препятствий на пути к его использованию. Главные – быстрое образование гидридной пленки на поверхности, блокирующей объем при высоких давлениях водорода, и относительно высокая температура разложения гидрида [1]. Всё это вынуждает использовать сложные системы для введения и извлечения водорода из сплавов магния.

Альтернативным способом введения водорода является электрохимический способ

введения, а часто используемая для этого среда – 6 М КОН или NaOH. В работах по исследованию насыщения водородом различных сплавов (в основном интерметаллидов Ti, Ni, Mg, Zr, Mn) из электролита, иногда используется метод электрохимического импеданса [2]. При этом импеданс измеряют на порошковых электродах, которые состоят из прессованных компонентов: исследуемого сплава, графита или полимеров, химически осажденной пленки Ni-P или частиц Cu. Естественно, что получающиеся спектры очень сложно снимать (в плане воспроизводимости) и интерпретировать. Например, можно найти работы, в которых рассматривается возможность использования соединений типа MgNi [3] в качестве отрицательного электрода для щелочных аккумуляторов.

Целью данной работы было установить возможность использования метода электрохимического импеданса для изучения насыщения водородом приповерхностного слоя кускового магниевых сплава электрохимическим способом. Компактные образцы взяты для облегчения анализа результатов и создания модели, описывающей происходящие в системе процессы.

В отличие от таких классических методов как потенциодинамический, потенциостатический, гальваностатический, метод электрохимического импеданса позволяет заметить даже небольшие изменения в протекающих процессах, а так же определять емкость двойного слоя, коэффициенты диффузии и многое другое. Используя экспериментальные спектры импеданса, и сравнивая их со спектрами эквивалентных схем, построенных из предполагаемых реакций и процессов, становится возможным отбросить не протекающие в действительности или мало значимые реакции. В сочетании с варьированием таких условий эксперимента как перемешивание, температура и деаэрация, метод импеданса позволяет найти адекватную модель системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом данного исследования были образцы из сплава AZ31 с различной степенью пластической деформации. Деформацию создавали по методике, приведенной в [4]. Среда в электрохимической ячейке – 6М NaOH, а электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. В работе все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода. Использовались приборы IPC-Pro и Solartron 1480C. Были использованы различные режимы поляризации: потенциостатический (ПС), потенциодинамический (ПД), а так же хроноамперометрия и измерение электрохимического импеданса. В ряде экспериментов проводилась деаэрация рабочего раствора водородом. Электрохимическое насыщение образцов водородом производилось путём гальваностатирования – $(5 \div 10) \text{ mA/cm}^2$ в течение различных промежутков времени, после чего снимали анодные ПК и импедансные характеристики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Путем снятия ПС и ПД анодных кривых было установлено, что материал достаточно стоек в указанной среде и в диапазоне потенциалов от $-1,5 \text{ В}$ ($E_{\text{корр}}$) до $+1,5 \text{ В}$ анодный

ток составляет $7 \div 15 \text{ мкА/см}^2$, такую же величину имеет и ток обмена при потенциале свободной коррозии. Типичные анодная и катодная ветви поляризационной кривой (ПК) представлены на рисунке 1. Анодные ПК кривые хорошо воспроизводятся, в то же время катодные ПК не стационарны: изменяется как плотность тока, так и положение потенциала коррозии даже при съемке одним и тем же методом в зависимости от времени контакта сплава с рабочим раствором и варьирования других условий съемки.

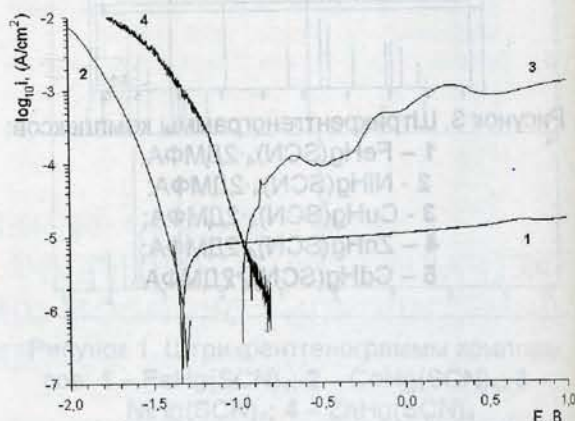


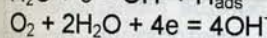
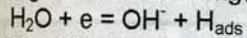
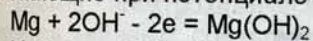
Рисунок 1. Поляризационные кривые исходного сплава (1,2) и насыщенного водородом (3,4). 1, 3 – анодные ПС кривые; 2,4 – катодные

Как видно из рисунка 1, после катодной обработки образцов с невысокой степенью деформации вид анодных кривых сильно изменяется, на 2 порядка возрастает плотность тока. Так же интересен значительный сдвиг потенциала коррозии в анодную сторону: со значений около $-1,5 \text{ В}$ до $-0,95 \text{ В}$ (в зависимости от времени выдержки при катодном токе). То есть потенциал коррозии приближается к потенциалу реакции выделения водорода $E = -0,85 \text{ В}$. Таким образом, можно сделать вывод, что до наводороживания анодная реакция – окисление магния, а катодная – восстановление водорода из воды. После наводороживания анодный и катодный процессы остаются теми же, но анодный процесс существенно тормозится, и потенциал коррозии становится очень близок к равновесному потенциалу выделения водорода. Так же отсюда следует, что если потенциал коррозии устанавливается положительнее чем $-0,800 \text{ В}$, то катодной реакцией является восстановление кислорода.

Для случая нахождения ненасыщенного водородом сплава в растворе 6М NaOH без деаэрации и без предварительной поляриза-

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВВЕДЕНИЯ ВОДОРОДА В СПЛАВ МАГНИЯ AZ31 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

ции, были предложены следующие процессы, протекающие при потенциале коррозии:



$$\text{H}_{\text{ads}} = \text{diffusion} = \text{H}_{\text{bulk}}$$

а так же соответствующая эквивалентная схема (рисунок 2)

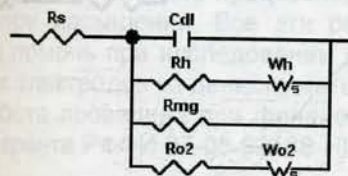


Рисунок 2. Первоначально использованная эквивалентная схема

На рисунке 3 представлены годографы и спектры импеданса электрода из сплава AZ31 после погружения его в раствор 6М NaOH без деаэрации и без предварительной поляризации в зависимости от времени выдержки в растворе.

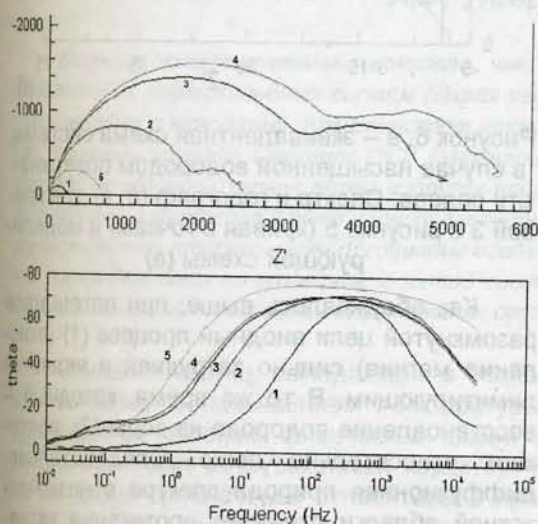


Рисунок 3. Годографы и спектры импеданса электрода из сплава AZ31 после погружения его в рабочий раствор без деаэрации и без предварительной поляризации в зависимости от времени выдержки: 1 – сразу после погружения $E_{\text{корр}} = -1,47\text{В}$; 2 – 1 час $E_{\text{корр}} = -1,25\text{В}$; 3 – 2,5 часа $E_{\text{корр}} = -1,22\text{В}$; 4 – 3,5 часа в растворе $E_{\text{корр}} = -1,21\text{В}$; 5 – после анодной поляризации $E_{\text{корр}} = -1,38\text{В}$

Поскольку потенциал рабочего электрода сильно сдвинут в отрицательную сторону, то для упрощения можно принять R_{O_2} равным нулю. Однако, данную схему оказалось невозможно использовать для моделирования экспериментальных графиков. Поскольку было установлено, что спектры импеданса с де-

аэрацией среды и без таковой всегда идентичны (если вспомогательный электрод установлен далеко), то цепочку для кислорода стало возможно из схемы убрать.

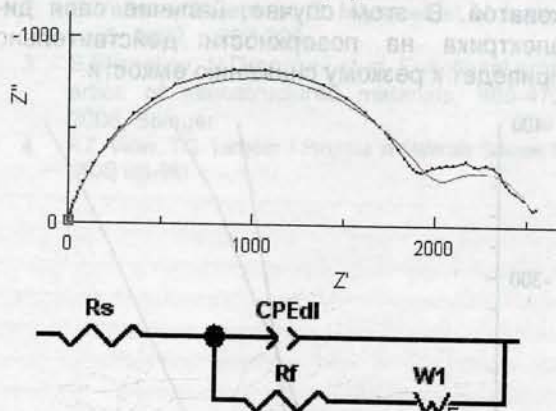


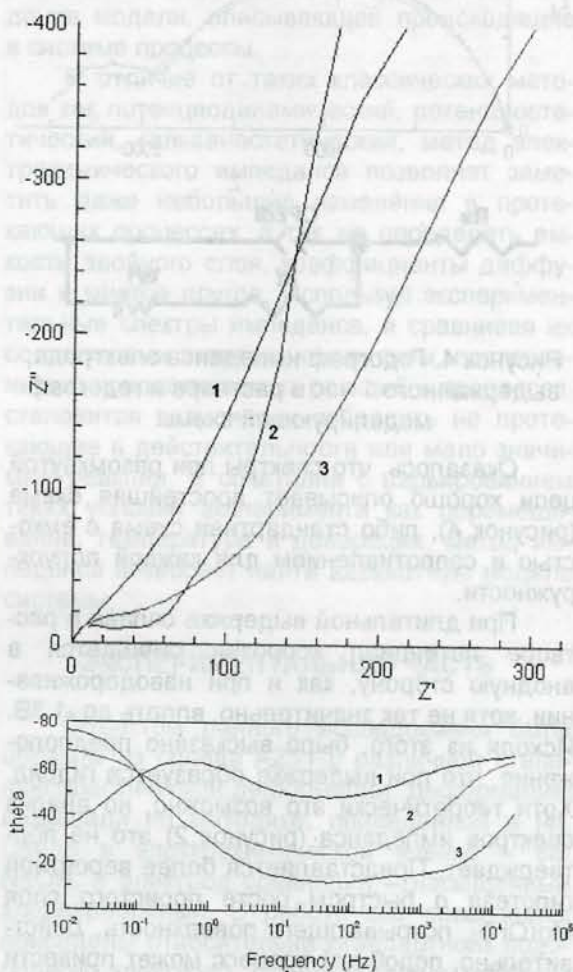
Рисунок 4. Годограф импеданса электрода, выдержанного 1 час в растворе и годограф моделирующей схемы

Оказалось, что спектры при разомкнутой цепи хорошо описывает простейшая схема (рисунок 4), либо стандартная схема с емкостью и сопротивлением для каждой полуокружности.

При длительной выдержке сплава в растворе потенциал коррозии смещается в анодную сторону, как и при наводороживании, хотя не так значительно, вплоть до $-1,3\text{В}$. Исходя из этого, было высказано предположение, что при выдержке образуется гидрид. Хотя теоретически это возможно, но анализ спектров импеданса (рисунок 2) это не подтверждает. Представляется более вероятной гипотеза о быстром росте пористого слоя $\text{Mg}(\text{OH})_2$, покрывающего поверхность. Действительно, подобный процесс может привести к появлению участка постоянной фазы – CPE (constant phase element). Так, используя CView2.0 получаем для CPE на кривой 1 (рисунок 3): $\text{CPE-T} = 2,3 \cdot 10^{-5}$, и $\text{CPE-P} = 0,94$.

При сравнении спектров на рисунках 3 и 5 очевидно, что природа поверхности электрода претерпевает существенное изменение после катодной поляризации в течение 30 минут, а увеличение времени поляризации углубляет эти изменения. Так в высоко частотной области на графиках Бode пропадает пик, который очевидно смещается в сторону ещё более высоких частот (ограничение прибора 20кГц). Оценочные значения параметров CPE для кривой 3 (рисунок 5): $\text{CPE-T} = 9,6 \cdot 10^{-6}$, $\text{CPE-P} = 0,71$. Этот результат закономерен, если предположить формирование слоя гидрида на поверхности электрода. Известно, что проводимость гидрида очень

низкая и можно считать его диэлектриком, а так как объем элементарной ячейки гидрида больше, чем таковой для сплава, то поверхность не будет пористой, а сплошной и шероховатой. В этом случае, наличие слоя диэлектрика на поверхности действительно приведет к резкому снижению емкости.



Рисунке 5. Спектры импеданса, снятые после катодной поляризации в течение различного времени и выдержки при $E_{корр}$ не менее 0,5 часа: 1 – 30 минут, $E_{корр} = -1,045$ В; 2 – 10 часов, $E_{корр} = -0,834$ В; 3 – >24 часов, $E_{корр} = -0,819$ В

На спектрах на рисунок 3 появляется пик в низкочастотной области, отсутствующий на спектрах чистого сплава. Низкие частоты указывают на диффузионную природу максимума (4), а высокие фазовые углы (>75) предполагают использование открытого диффузионного элемента. При частотах ниже 10^2 наблюдается не плато, а максимум, после которого следует снижение. Этот факт моделируется в схеме с помощью элемента Rmg, имеющего сопротивление порядка десятков тысяч Ом. Данное сопротивление интерпретируется как сопротивление протеканию анодного процесса.

тируется как сопротивление протеканию анодного процесса.

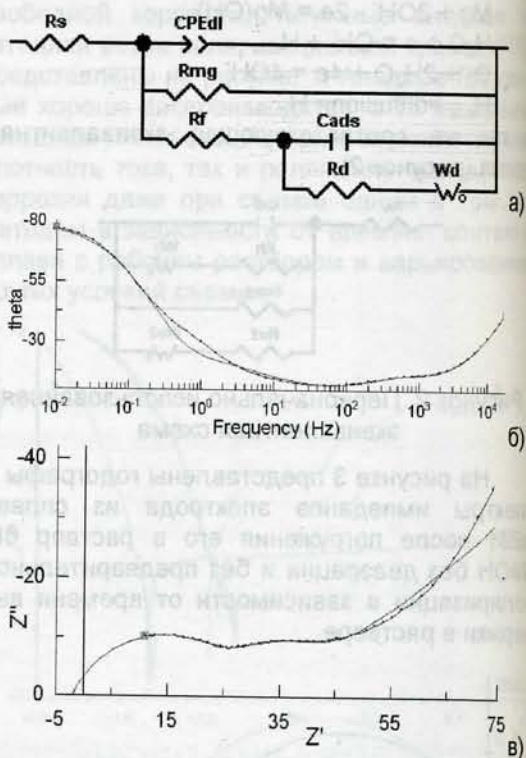


Рисунок 6. а – эквивалентная схема системы, в случае насыщенной водородом поверхности сплава. Спектр и годограф (б, в) для кривой 3 с рисунка 5 (кривая с точкам) и моделирующей схемы (а)

Как обсуждалось выше, при потенциале разомкнутой цепи анодный процесс (1) (окисление магния) сильно затруднен и является лимитирующим. В то же время, катодный – восстановление водорода из воды (2), протекает относительно легко. Следовательно, диффузионная природа спектра в низкочастотной области отражает протекание катодного процесса. Восстановление протекает на поверхности сплава, и следовательно оказывается сопряжено с диффузией водорода в объеме сплава и энергией перехода атомов водорода из объема сплава в адсорбированное состояние и обратно.

Возможно, снятие спектров импеданса в большем диапазоне частот (от 10^6 до 10^3 Гц), позволит более полно захватить емкостной и диффузионный максимумы. Эти данные позволят оценить толщину слоя гидрида и скорость диффузии через него водорода, после чего влияние прочих факторов станет яснее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод электрохимического импеданса является мощным средством изучения процесса насыщения водородом сплава AZ31 в щелочном электролите. Получены спектры импеданса в ненасыщенном и насыщенном материалах. Предложена эквивалентная модель и описана система процессов, происходящих при насыщении. Все эти результаты должны помочь при исследовании мелкодисперсных электродов из данного материала.

Работа проведена при финансовой поддержке гранта РФФИ 07-08-92168-НЦНИ_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N.V.Mushnikov et al. „The Physics of metals and metallography”, vol.102, №4, 2006, P. 421-431.
2. G.Vaivars, J.Kleperis, G. Mlynarek et al. Ionics, vol.5, 1999, p.292-298.
3. S.Bliznakov, N.Drenchev et al. Functional properties of nanostructured materials, 469-472, 2006, Spinger.
4. R.Z. Valiev, T.G. Langdon / Progress in Materials Science 51 (2006) 881-981

О СПИНОВОЙ ПРИРОДЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ ЧАСТИЦ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Ф.Г. Унгер, Л.В. Цыро, М.В. Тихонова, С.Я. Александрова, Д.А. Афанасьев,
А.Ф. Унгер, Л.Н. Андреева

Впервые экспериментально показано, что соли жесткости из водных систем, также как и асфальтены из нефтеподобных систем (сырая нефть, нефтяной остаток, битум, экстракты сланцевых смол, торфов и так далее), представляют концентрат молекул с неспаренными электронами, т.е. имеют спиновую природу. Спектры ЭСР (электронного спинового резонанса) осадков (солей жесткости) похожи на спектры ядерных пород и других неорганических объектов земной поверхности, количество неспаренных электронов близко к числу Авогадро. Методом ФЛКС (фотонной лазерной корреляционной спектроскопии) показано, что ассоциаты осадков, по данным ЭСР содержащих неспаренные электроны, распределяются по размерам, и метод достаточно чувствителен для регистрации динамики осадкообразования. Методы взаимно дополняют друг друга, результаты абсолютно согласуются.

Описание частиц, выпадающих в осадок из растворов с повышением температуры, противоречит законам физической химии и до сих пор носит дискуссионный характер. В то же время привлечение относительно простых выводов квантовой и статистической физики позволяет внести некоторую ясность в эту проблему, являющуюся актуальной ввиду широкой распространенности в природе таких растворов, как нефть и вода. С увеличением температуры из этих жидкостей выпадают осадки, в первом случае названные "асфальтенами", во втором – "солями жесткости".

Спиновая природа нефтяных систем доказана и описана в многочисленных публикациях ранее [1-3].

В этом сообщении на основании обсуждения многочисленных экспериментов показана спиновая природа осадков водных систем, первая публикация о которых приведена в [4]. Отметим, что ионные соли, также при-

сутствующие в водах, подчиняющиеся законам физической химии, выходят за рамки обсуждаемых веществ.

Многочисленными надежными экспериментами на большом количестве образцов мы впервые показали, что осадки разнообразных водных систем являются концентратами молекул с открытыми спин-орбиталями. Спектр ЭСР этих образцов содержит широкую малоразрешенную линию тонкой структуры, принадлежащую группам атомов многоспиновых металлов, и разрешенный секстет сверхтонкой структуры атомов с ядерным спином 5/2. Все без исключения осадки – соли жесткости – имели спектры ЭСР той или иной интенсивности. В таблице 1 представлены результаты определения количества частиц с открытыми спин-орбиталями в осадках из воды, полученных из разных источников и в разных условиях их осаждения.